2559

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

DREIUNDFÜNFZIGSTER BAND

MIT 122 FIGUREN i TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1905

Inhalt des dreiundfünfzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 29. August 1905.

Seite

Max Trautz, Studien über Chemilumineszenz. (Mit 2 Figuren im Text.) . 1

Referate.

Auerbach, F., Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung 112
Bose, E., Über die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern 122
Derselbe, Bemerkungen über Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum, sowie Beobachtungen über Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden 231
Derselbe, Über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen 251
Clement, J. K., Über die Bildung des Ozons bei hohen Temperaturen 221
Euler, H., Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. I. 181
Guye, Ph. A., u. R. Friderich, Zahlenstudien über die Gleichung der Flüssigkeiten. Zweite Mitteilung 112
Hallwachs, W., Strahlung des Lichtbogens 121
Derselbe, Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie 121
Jordis, E., u. E. Kanter, Die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portlandzement 116
Liebermann, L., Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen 118
Luther, R., u. W. H. Uschkoff, Notiz über die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen 117
Muthmann, W., u. F. Fraunberger, Über Passivität der Metalle 112
Nernst, W., Beitrag zur Strahlung der Gase 124
Reiss, E., Eine Beziehung des Lecithins zu Fermenten 120
Schreber, K., Der Arbeitswert der Heizgase und seine Ausnutzung 120
Skrabal, A., Zur Kinetik der Permanganatoxalsäurereaktion 115
Derselbe, Über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse 116
Tumlirz, O., Die Wärmestrahlung der Wasserstoffflamme 124
Vandevelde, A. J. J., Über die Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme 117
Derselbe, H. de Waele u. E. Sugg, Über proteolytische Enzyme der Milch 117

Bücherschau.

Fischer, E., Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. Siebente, neu durchgesehene und vergrösserte Auflage 125
Forcrand, R. de, Cours de Chimie 127
Loeb, J., Studies in General Physiology 127
Schenk, R., Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle 126
Snyder, K., Das Weltbild der modernen Naturwissenschaft 126
Vieweg, W., Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904 125

146517

Seite

Heft 2.

Ausgegeben am 19. September 1905.

Ernst Beckmann, Bestimmung von Molekulargewichten in siedender konzentrierter Schwefelsäure. (Mit 2 Figuren im Text.) 129
Derselbe, Zur Anwendung der Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten bei höhern Temperaturen. (Mit 6 Figuren im Text.) 137
Derselbe, Vorlesungsversuch zur Demonstration fester Lösungen. (Mit einer Figur im Text.) 151
W. Jaeger u. *H. von Steinwehr*, Beitrag zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärmen. (Mit 3 Eiguren im Text.) 153
Max Bodenstein u. *Friedrich Ohlmer*, Heterogene katalytische Reaktionen. III. Katalyse des Kohlenoxydknallgases durch Kieselsäure 166
Philip George Gundry, Über die mittlere Spannung von Elektroden unter der Wirkung von Wechselströmen. (Mit 3 Figuren im Text.) 177
J. B. Goebel, Über eine Modifikation der van't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung 213
A. Saposchnikow, Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische. (Mit 2 Figuren im Text.) 225
W. Nernst u. *E. S. Merriam*, Zur Theorie des Reststroms. (Mit 2 Figuren im Text.) 235

Referate.

Bredig, G., u. E. Wilke, Periodische Kontaktkatalyse 248
Carhart, H. S., Die Daniellsche Kette und die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung 251
Euler, H., Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs 245
Kastle, J. H., u. A. S. Loewenhart, Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd. II. 250
Loewenhart, A. S., u. J. H. Kastle, Über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und den Mechanismus der induzierten Oxydation, mit einer Notiz über die Natur und Funktion der Katalase 249
Ludwig, Th., Über Beziehungen der Schmelzbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Tone 245
Mc Coy, Gleichgewicht im System: Natriumcarbonat, -bicarbonat, Kohlendioxyd und Wasser 248
Nernst, W., u. A. Lessing, Über die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten 246
Nernst, W., Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen 247
Tower, O. F., Die Überführungszahl von Schwefelsäure 250
Trevor, J. E., 1. Notiz über thermodynamische Flächen. 2. Der Abfall der Verdampfungsneutralkurve 251
Trowbridge, John, u. William Rollins, Radium und die Elektronentheorie 251
Vučnik, M., Das Verhalten von Silikaten im Schmelzflusse 246

Bücherschau.

Abel, E., Hypochlorite und elektrische Bleiche 252
Arndt, K., Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. Zweite Auflage 256
Aufsess, O. Freiherr von und zu, Die physikalischen Eigenschaften der Seen 252
Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. Zweite Auflage 256
Börnstein, R., u. W. Marckwald, Sichtbare und unsichtbare Strahlen 253
Ebert, H., Magnetische Kraftfelder 254
Hagenbach, A., u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektren 255
Le Chatelier, H., u. O. Boudouard, High Temperature Measurements 252

Seite
Legahn, A. Physiologische Chemie. I. Assimilation, II. Dissimilation 253
Lockemann, G., Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Atomtheorie 256
Mercator, G., Die photographische Retusche 254
Müller, H., Die Misserfolge in der Photographie 254
Ramsay, Sir W., Moderne Chemie 254
Rüdorff, F., Anleitung zur chemischen Analyse 254
Thiele, O., Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik 255
Thomson, J. J., Electricità e Materia 256

Heft 3.

Ausgegeben am 10. Oktober 1905.

W. R. Bousfield, Ionengrössen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten. (Mit 9 Figuren im Text.) 257
Julius Thomsen, Zur Beurteilung des relativen Wertes kalorimetrischer Methoden. 314
F. G. Donnan, Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe 317
A. Christoff, Untersuchungen über die Absorption des CO_2 in wässerigen Salzlösungen und binären Flüssigkeitsgemengen. (Mit 10 Figuren im Text.) 321
N. Slatowratsky u. *G. Tammann*, Erweichen Kristalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes? (Mit 3 Figuren im Text.) 341
G. Tschermak, Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate. (Mit 2 Figuren im Text.) 349

Referate.

Barnes, H. T., Über den absoluten Wert des mechanischen Wärmeäquivalents 373
Derselbe u. Guy W. Johnson, Die Potentialgefällemethode zur Bestimmung des Widerstands eines in Bewegung befindlichen Elektrolyten 372
Dieselben, Über den Widerstand eines hydratisierten Elektrolyten und die Beziehung zur Dichtekonzentrationskurve 372
Barnes, James, Über die Analyse heller Spektrumlinien 377
Becke, F., Optische Untersuchungsmethode 370
Bell, J. M., Eisensalze in Voltameterlösungen 373
Cameron, F. K., Physikalische Chemie im Dienste der Agrikultur 374
Doby, G., u. G. Melczer, Über das Achsenverhältnis und die chemische Zusammensetzung einiger Titaneisen 370
Evans, Nevil Norton, Über die spezifische Wärme von Kristallwasser 373
Getman, Frederick H., Ein Modell zur Demonstration der Hittorfschen Theorie der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen 374
Goldschmidt, V., u. Fr. E. Wright, Über Lösungskörper und Lösungsgeschwindigkeiten beim Calcit 368
Hirschwald, J., Über ein neues Mikroskopmodell und ein „Planimeterokular" zur geometrischen Gesteinsanalyse 368
van't Hoff, J. H., Die Beziehungen der physikalischen Chemie zur Physik und Chemie . . 374
Jaeger, F. M., Beiträge zur Kristalldiagnose der Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen. 370
Jones, Harry C., u. H. P. Bassett, Bestimmung der relativen Geschwindigkeiten der Ionen des Silbernitrats in Gemischen von Alkoholen und Wasser und über die Leitfähigkeit derartiger Gemische 374
Derselbe u. Charles G. Caroll, Die Untersuchung über das Leitvermögen gewisser Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel. Beziehungen zwischen Leitvermögen und Zähigkeit. 375
Jüptner, H. v., Neuere Ergebnisse der metallurgischen Forschung 369
Kraus, Charles A., Das elektrische Leitvermögen von Lösungen in Methylalkohol in der Nähe ihrer kritischen Temperatur. I. u. II. 370

Seite

Langley, S. P., Über eine mögliche Veränderung der Sonnenstrahlung und ihr wahrscheinlicher Einfluss auf die Temperatur der Erde 378
Lincio, G., Beiträge zur kristallographischen Kenntnis des Quarzes 368
Morse, Harry W., Spektren vom Wehneltschen Unterbrecher 378
Pierce, George W., Über den Cooper-Hewitt-Quecksilberunterbrecher. 373
Popoff, B., Eine neue Untersuchungsweise sphärolithischer Bildungen 369
Porter, Royal A., Der Einfluss einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff auf das Bogenspektrum von Eisen, Zink, Magnesium und Zinn, verglichen mit dem Einfluss einer Atmosphäre von Ammoniak 379
Reinisch, R., Über Astrolith, ein neues Mineral 369
Saunders, F. A., Einige Ergänzungen zum Bogenspektrum der Alkalimetalle 378
Speyers, C. L., Die Wärmetönung in Beziehung zu Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und des Volumens 376
Suida, W., Über das Anfärben von Silikaten mit Teerfarbstoffen 369
Thugutt, St. J., Über den Ursprung des Sodaliths der Syenite 368
Trowbridge, John, Spektren von Gasen bei hohen Temperaturen 376
Trowbridge, John, Spektren von Gasen und Metallen bei hohen Temperaturen 377
Tschermak, G., Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform . 369
Walker, J. Wallace, Oudemans Gesetz und der Einfluss der Verdünnung auf die molekulare Drehung der Mandelsäure und ihrer Salze 379
Derselbe u. James Henderson, Die spezifische Wärme organischer Flüssigkeiten und deren Lösungswärme in organischen Lösungsmitteln 371
Wood, R. W., Eine quantitative Bestimmung der anomalen Dispersion des Natriumdampfes im sichtbaren und ultravioletten Gebiet 378
Derselbe, Die anomale Dispersion, Absorption und Oberflächenfarbe von Nitrosodimethylanilin 379

Bücherschau.

Andreas, C., Otto Ules Warum und Weil. I. Physikalischer Teil. Neunte, vollständig umgearbeitete und sehr vermehrte Auflage 381
Bredig, G., Handbuch der angewandten physikalischen Chemie 382
Dölter, C., Physikalisch-chemische Mineralogie 382
Förster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen 382
Heusler, Fr., Chemische Technologie 380
Hilger, A., u. C. Friedheim, Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage 380
Marx, A., L'Éther principe universel des forces 381
Strobel, F., Adressbuch der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen 384

Heft 4.

Ausgegeben am 20. Oktober 1905.

Robert Luther u. *Fritz Weigert*, Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. Anthracen und Dianthracen. II. (Mit 10 Figuren im Text.) 385
Niels Bjerrum, Über die Elimination des Diffusionspotentials zwischen zwei verdünnten wässerigen Lösungen durch Einschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung. (Mit 2 Figuren im Text.) 428
Matthew A. Hunter, Über die Zerfallgeschwindigkeit des Stickoxyduls. (Mit 2 Figuren im Text.) 441
H. W. Bakhuis Roozeboom u. *A. H. W. Aten*, Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudo-binär sind, mit Anwendung zur Erklärung anomaler Schmelz- und Lösungserscheinungen. (Mit 36 Figuren im Text.) 449

Seite

Referate.

Barnes, H. T., u. L. B. Lucas, Über das Westonsche Element 504
Cameron, F. K., u. J. F. Breazeale, Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat 506
Carveth, H. R., u. R. E. Fowler, Studien über die Zusammensetzung von Dämpfen. III. Sättigung nach der Luftstrommethode 506
Coppet, L. C. de, Über die molekulare Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser durch einige Salze in sehr konzentrierter Lösung 509
Dushman, Saul, Die Reaktion zwischen Jod- und Jodwasserstoffsäure 507
Fernekes, Gustav, Über die Einwirkung von Natrium- und Kaliumamalgam auf verschiedene wässerige Salzlösungen 502
Derselbe, Einwirkung von Amalgamen auf Lösungen (Antwort auf G. Mc. P. Smith) . . . 503
Fireman, Peter, u. E. G. Portner, Die Zersetzungspunkte einiger Chloride 508
Foote, H. W., Über die Löslichkeit von Kalium- und Baryumnitrat und von Kalium- und Baryumchlorid 511
Derselbe u. H. S. Bristol, Über die Löslichkeit von Baryum- und Merkurichlorid . . . 511
Geer, William C., Kristallisation in Systemen mit drei Komponenten 505
Gilchrist, Lachlan, Die Elektrolyse saurer Anilinlösungen 509
Kenrick, Frank B., Ein mechanisches Modell zur Illustration der Gasgesetze 506
Komiteebericht über das Kadmiumelement an das American Institute of Electrical Engineers . 511
Lincoln, A. T., Das ternäre System: Benzol, Essigsäure und Wasser 505
Meyerhoffer, W., Die Knicke in den Löslichkeitskurven 508
Mills, J. E., Molekularanziehung 506
Derselbe, Molekulare Anziehung. III. 510
Morse, H. N., u. J. C. W. Frazer, Ein neuer elektrischer Ofen und mehrere andere elektrisch heizbare Vorrichtungen für den Gebrauch im Laboratorium 510
Patten, Harrison Eastman, Über die Abscheidung von Zink aus einer Lösung von Zinkchlorid in Aceton 508
Derselbe, Ein analytisches Studium über die Abscheidung von Aluminium aus Äthylbromidlösung 509
Derselbe u. William Roy Mott, Zersetzungskurven von Lithiumchlorid in alkoholischen Lösungen und die elektrolytische Abscheidung von Lithium 504
Seidell, Atherton, u. Joseph G. Smith, Die Löslichkeit von Gips in Lösungen von Nitraten 508
Shepherd, E. S., Aluminium—Zinnlegierungen 504
Derselbe, Die Konstitution von Kupfer—Zinklegierungen 507
Smith, G. P. Mc., Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen von Kaliumsalzen und von Kaliumamalgam auf Lösungen von Natriumsalzen 503

Bücherschau.

Gibbs, J. Willard, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik 512
Perkin, F. Mollwo, Praktical Methods of Electrochemistry 512
Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. Dritter Band, erster Halbband. . 512

Heft 5.

Ausgegeben am 7. November 1905.

W. Meyerhoffer, Über reziproke Salzpaare. IV. Ein Problem der Affinitätslehre. Mit 17 Figuren im Text. 513
George Senter, Berichtigung zu der Abhandlung: Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion 604
Joh. Plotnikow, Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen. Mit 3 Figuren im Text 605
J. van Iterson jun., Ableitung einiger bekannten Formeln aus einer allgemeinen Zustandsgleichung 633

Seite

Heft 6.

Ausgegeben am 22. Dezember 1905.

Viktor Sammet, Die Gleichgewichte $6\,H^{\cdot} + 5\,J' + JO'_3 \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ und $6\,H^{\cdot} + 5\,Br' + BrO'_3 \rightleftarrows 3\,Br_2 + 3\,H_2O$, chemisch und elektromotorisch bestimmt. Mit 1 Figur im Text 641

C. Tanret, Bemerkung 692

E. Rupp, Über eine Modifikation des Beckmannschen Siedeapparates. Mit 1 Figur im Text 693

J. v. Narbutt, Die Schmelz-, Siede- und Dampfkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol, und die Schmelzkurven der Gemische von Diphenylamin und Phenanthren. Mit 5 Figuren im Text 697

Autoren-Register zu Band L, LI, LII und LIII 715

Sach-Register zu Band L, LI, LII und LIII 736

Studien über Chemilumineszenz.

Von

Max Trautz.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Die Umwandlung chemischer in strahlende Energie. Definitionen und Kriterien zur Feststellung von Chemilumineszenz.
II. Kristallolumineszenz.
Historisches. — Experimenteller Teil. — Tribolumineszenz.
III. Chemilumineszenz.
Historisches. — Experimenteller Teil.
IV. Das emittierte Licht.
Kristallolumineszenz. — Chemilumineszenz. — „*N* Strahlen".
V. Theoretisches.
Absorption und Lumineszenz. — Reaktionsgeschwindigkeit und Lumineszenz. — Zusammensetzung und Lumineszenz.
VI. Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Die Umwandlung chemischer Energie in strahlende Energie. Definitionen und Kriterien zur Feststellung von Chemilumineszenz.

Der Umwandlung strahlender Energie in chemische ist bisher schon sehr viel Beachtung zu teil geworden. Strahlungen, die — umgekehrt — chemischen Umsetzungen entspringen, hat man jedoch meist ungetrennt von gleichzeitig mitentstehenden reinen Temperaturstrahlungen untersucht, so im Gebiet der Spektroskopie. Trennungen der Gesamtstrahlung in einen Anteil, der aus thermischer Energie stammt, und einen andern, der aus chemischer entstanden ist, sowie Untersuchungen der Gesetzmässigkeiten, die bloss die Entstehung des letzterwähnten Anteils beherrschen, sind erst ganz vereinzelt vorgenommen worden. Dieser Unterschied in der Behandlung der beiden Teile der Photochemie geht so weit, dass die heutigen zusammenfassenden Darstellungen der Photochemie[1]) sich so gut, wie nur mit der zuerst angeführten Klasse von Erscheinungen befassen.

[1]) Siehe W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**[1] (2. Aufl.), 1006—1088 (1903). — W. Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie (3. Aufl.), 480—502 (1899.) — W. Nernst. Theoretische Chemie (4. Aufl.) 1903, 721—734. — Siehe auch E. Becquerel, La Lumière. Paris 1867—1868.

In vorliegender Arbeit wird der Versuch gemacht, die wichtigsten Grundlagen zur Abgrenzung jenes zweiten Teils der Photochemie darzustellen, abgesehen von dem, was Sonderangelegenheit der Spektroskopie ist. Es folgen dann Versuche, die auf den erwähnten Grundlagen fussen. Sie sollen Aufschlüsse geben über die Natur der Kristallolumineszenz (siehe unten) und über die Ausdehnung des Gebietes der Chemilumineszenz, ihre Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit und Zusammensetzung der reagierenden Systeme.

Wenn entschieden werden soll, ob eine Reaktion lichtempfindlich ist, so braucht das reagierende System nur bei konstanter Temperatur dem Einfluss von Strahlen jeder beliebigen Wellenlänge ausgesetzt zu werden. Jede Verschiebung der Reaktionsgeschwindigkeit oder des Gleichgewichts im Vergleich zu dem ceteris paribus im Dunkeln befindlichen System gibt dann sofort die Tatsache der Umwandlung strahlender in chemische Energie an. Die im allgemeinen übliche Weise, Stoffe, die einfach im Sonnenlicht sich rascher verändern als im Dunkeln, als lichtempfindlich zu bezeichnen, ist bei den meist sehr hohen Temperaturkoeffizienten gewöhnlicher chemischer Reaktionen, wie man sieht, unzulässig, sofern man nicht durch thermostatische Einrichtungen die Temperatur konstant hält. Dies ist meist mit einfachen Mitteln erreichbar.

Weit schwieriger ist es im allgemeinen, festzustellen, ob bei einer Reaktion strahlende Energie auftritt, die aus chemischer entsteht. Während bei der Umwandlung strahlender in chemische Energie mit Hilfe konstanter Strahlungsquellen[1]) neue wägbare Stoffmengen entstehen, die (wenigstens, sofern man die Endprodukte betrachtet, von Zwischenprodukten absieht) sich zunächst nicht weiter verändern hinsichtlich ihrer Beschaffenheit und ihres Ortes, eilt bei der Umwandlung chemischer Energie, die aus einer konstanten Quelle entnommen werde, ein Zug elektromagnetischer Wellen (die noch dazu zum Teil nicht sichtbar sind) von der Reaktionsstelle in den Raum hinaus. Während man also im ersten Falle eine „Menge“ messen wird, ist man im zweiten Fall oft

[1]) Zur Untersuchung photochemischer Reaktionen verwendete man bisher meines Wissens im allgemeinen keine stetig sich verändernden Lichtquellen, für die das Gesetz der Veränderung bekannt war. Weil solche unnötige Komplikationen bilden und auch zu unbequem herzustellen, wurde wohl meist die Intensität einer konstanten Lichtquelle sprungweise auf andere Beträge gebracht. Da zusammenhängend jeweils nur die Intervalle konstanter Lichtintensität messend geprüft wurden, so erscheint es zulässig, nur den Fall konstanter Strahlungsquelle hier zu betrachten.

dazu gezwungen, eine Menge pro Zeiteinheit, also eine „Stromstärke" zu messen. Diese ist noch ihrerseits eine Funktion der Zeit, falls man die Quelle chemischer Energie nicht konstant hält, sondern mit der Zeit stetig sich ändern lässt, was oft der Fall sein wird.

Eine zweite Schwierigkeit macht sich hier bemerklich. Ein reagierendes System, dessen Wärmetönung ja im allgemeinem nicht gleich Null ist, wird, abgesehen von der Strahlung, die es aus chemischer Energie bildet, noch Strahlung aussenden, allein infolge seiner Temperatur. Diese Strahlung ist erfahrungsgemäss abhängig nur vom Absorptionsvermögen des betreffenden Systems[1]) und von seiner absoluten Temperatur. Weil nun im allgemeinen bei jeder Reaktion sich das Absorptionsvermögen des reagierenden Systems, und zwar meist in sehr komplizierter Weise mit der Zeit ändert, so scheint die Aufgabe, diesen Teil der Strahlung von aus chemischer Energie entstandener zu scheiden, unlösbar verwickelt.

Es ist jedoch eine Anzahl von Beziehungen bekannt, die in grossen Klassen von Spezialfällen wenigstens qualitativ (also ebenso, wie in fast allen bisher bekannten Fällen von Umwandlung strahlender in chemische Energie) zu entscheiden gestatten, ob chemische Energie in strahlende übergegangen ist oder nicht.

Wenn ein beliebiges System, das sich in einer innen vollkommen schwarzen, auf konstanter Temperatur gehaltenen, nach aussen vollkommen spiegelnden Hülle befindet[2]), bei konstanter Temperatur strahlende Energie von beliebiger Wellenlänge in die Hülle aussendet, so kann man zwei Fälle unterscheiden:

A. Die Strahlungsintensität, das ist die in der beliebig kleinen Zeiteinheit ausgesandte Strahlungsenergie jedes beliebigen Wellenlängenintervalls ist nur eine einfach periodische Funktion der Zeit mit sehr kleiner Periode (ca. 10^{-14} Sek.). In diesem Fall[3]) bezeichnet man das System als thermaktin, die Strahlung als reine Temperaturstrahlung.

---

[1]) d. i. vom Verhältnis der absorbierten zur von aussen her eingestrahlten Energiemenge.

[2]) Das ist erforderlich aus folgendem Grunde: In teilweise, d. h. in bezug auf manche Wellenlängen vollkommen spiegelnden Hüllen empfängt das System stets wieder einen Teil seiner eigenen Strahlung, die es erzeugt hatte, so dass z. B. phosphoreszierende Körper in stationäre Strahlungszustände kommen könnten, die doch nicht reiner Temperaturstrahlung entsprächen.

[3]) Es ist denkbar, dass im System eine oder mehrere Reaktionen mit der Wärmetönung = 0 verlaufen, die von den mit endlicher Wärmetönung verbun-

B. Die Strahlungsintensität irgend eines beliebigen Wellenlängenintervalls ist eine irgend andere Funktion der Zeit. Dann kann man diese Funktion stets so in zwei Teile zerlegt sich denken, dass der eine den Bedingungen von A. entspricht, also die reine Temperaturstrahlung darstellt, der andere Teil wird bezeichnet als Lumineszenz[1]), das ganze System als allaktin.

Fall A. ist also ein Spezialfall von B. Wann ist reine Temperaturstrahlung, wann Lumineszenz in einem System zu erwarten? Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann in einem abgeschlossenen, im Temperaturgleichgewicht befindlichen System keine Temperaturdifferenz entstehen, falls keine Intensitätsdifferenzen anderer Energien als thermischer vorhanden sind. In jedem derartigen System wird also reine Temperaturstrahlung konstanter Intensität herrschen. Wenn jetzt aber in einem abgeschlossenen, im Temperaturgleichgewicht befindlichen System die Strahlungsintensität irgend eines Wellenlängenintervalls sich mit der Zeit ändert, also[2]) Lumineszenz auftritt, so müssen Intensitätsdifferenzen anderer Energiearten als thermischer vorhanden sein, also mechanische, chemische, elektrische (im weitesten Sinn) Vorgänge stattfinden. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird laut Definition über derartige Strahlung nichts aussagen, falls die Vorgänge nicht umkehrbar sind.

Je nachdem die Lumineszenz bei Reibung oder Bruch, Kristallisation, Bestrahlung, elektrischen oder chemischen Vorgängen auftritt, unterscheidet man Tribo-, Kristallo-, Photo-, Elektro-, Chemilumineszenz. Im folgenden wird nur die Tribo- und die Kristallolumineszenz, als scheinbar nahe zusammenhängend mit der Chemilumineszenz, sowie diese selbst betrachtet werden.

Zusammengefasst ergibt sich zunächst, dass bei jedem System reine Temperaturstrahlung vorhanden ist, und dass daneben noch Lumineszenz vorhanden sein kann, und diese ist, falls sie, die strahlende Energie, aus chemischer entstanden ist (bzw. als aus chemischer entstanden dargestellt werden kann) als Chemilumineszenz (bzw. Reaktionslumineszenz) zu bezeichnen.

denen unabhängig sind. Dadurch wird im allgemeinen das Absorptionsvermögen des Systems sich ändern und damit auch die Strahlungsintensität, ohne dass Lumineszenz (siehe Fall B.) aufzutreten braucht. Dieser Fall ist eine Ausnahme von A. Wir haben dann zwar reine Temperaturstrahlung, aber sie ändert sich stetig mit dem Absorptionsvermögen des Systems, das wir ja auf konstanter Temperatur halten. In P. Drude, Lehrbuch der Optik 1900, 452, wurde dieser Fall nicht diskutiert.

[1]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34**, 449 (1888).

[2]) vom erwähnten Ausnahmefall abgesehen.

Man kann somit die photochemischen Reaktionen einteilen ganz analog den thermochemischen in endoaktine, die lichtempfindlichen, und in exoaktine, die chemilumineszenten. Im Interesse der Kürze und gewisser Reziprozitäten auf diesem Gebiet wären diese Bezeichnungen vielleicht zweckmässig.

Zur Unterscheidung der Lumineszenz von der reinen Temperaturstrahlung benutzt man in manchen Fällen, die ich hier folgen lasse, das Kirchhoffsche Gesetz. Da es ja den zweiten Hauptsatz enthält, so findet es nur für reine Temperaturstrahlung Anwendung und für umkehrbare Chemilumineszenz[1]), z. B. wahrscheinlich für die Erscheinungen der Phosphoreszenz (etwa der Erdalkalimetallsulfide). Der Kirchhoffsche Satz sagt aus, dass die Strahlungsintensität eines beliebigen Körpers, sofern er nur reine Temperaturstrahlung oder umkehrbare Chemilumineszenz zeigt, sich bei gleichem Neigungswinkel der Strahlen und konstanter Temperatur zum Absorptionsvermögen in einem konstanten Verhältnis befindet. Im besondern ist dieses Verhältnis für reine Temperaturstrahlung (ohne Chemilumineszenz) gleich dem der Strahlungsintensität eines auf derselben Temperatur befindlichen, vollkommen absorbierenden Körpers[2]) zu seinem Absorptionsvermögen, also zu 1.

Bezeichnet man das Emissionsvermögen, das ist die nach aussen gerichtete Gesamtemission der Flächeneinheit eines beliebigen Systems mit:

$$E = \int_0^\infty (\varepsilon)_\lambda d\lambda,$$

sein Absorptionsvermögen mit a, das Emissionsvermögen des vollkommen absorbierenden Körpers für dieselbe Temperatur mit $\int_0^\infty (\varepsilon_s)_\lambda d\lambda$, so ist das Gesamtemissionsvermögen im allgemeinen Fall:

$$E = \int_0^\infty (\varepsilon)_\lambda d\lambda = K.a\int_0^\infty (\varepsilon_s)_\lambda d\lambda + L.$$

Hier ist K eine Konstante für das betreffende Gebilde, die für den Fall der Abwesenheit umkehrbarer Chemilumineszenz $= 1$ wird, L ist der Energiebetrag nicht umkehrbarer Chemilumineszenz, der von der Flächeneinheit nach aussen abgegeben wird. Wird er gleich Null, so stellt die Formel einfach das Kirchhoffsche Gesetz dar.

---

[1]) Die bis jetzt als Chemilumineszenz sicher erkannten Vorgänge sind so gut, wie alle nicht umkehrbar, abgesehen von den „Phosphoreszenzerscheinungen", deren chemischer Ursprung ja noch nicht ganz feststeht.

[2]) d. i. eines Körpers, der keine Strahlen reflektiert und alle in ihn eindringenden völlig absorbiert.

Da ein beliebiges System im allgemeinen eine beliebige Temperatur nicht besitzen kann ohne einige chemische Veränderung, so folgt, dass das Gesetz nur in der beschränkten Anzahl von Fällen anwendbar ist, wo die chemischen Vorgänge entweder alle umkehrbar oder nur in verschwindend kleinen Beträgen vorhanden sind.

Das Maximum der Intensität reiner Temperaturstrahlung besitzt jeweils für gleiche Temperatur der vollkommen absorbierende Körper.

Ist die Intensität der Strahlung für gleiche Temperatur und gleiches Wellenlängenintervall noch grösser, als dieser Betrag, so liegt jedenfalls neben der reinen Temperaturstrahlung noch Lumineszenz vor. Als Spezialfall ergibt sich hieraus:

Weil ein vollkommen absorbierender Körper erfahrungsgemäss erst bei etwa 400—500° sichtbare Strahlung auszusenden beginnt (Drapers Gesetz), so sind alle Ausnahmen vom Draperschen Gesetz Lumineszenzerscheinungen, d. h. wo ein System unterhalb ca. 400° zu leuchten anfängt, da lumineszierte es[1]).

Aus der Definition des Kirchhoffschen Gesetzes ergibt sich ferner, dass auch in dem Fall Lumineszenz vorhanden sein kann, wo ein System schwächere oder ebenso grosse Strahlungsintensität besitzt, wie ein gleich temperierter, vollkommen absorbierender Körper. Es wird das in der angegebenen Weise vom Absorptionsvermögen und der Konstante K abhängen.

Also das Kirchhoffsche Gesetz gilt:

1. für reine Temperaturstrahlung allein,

2. für umkehrbare Chemilumineszenz oder, allgemeiner ausgedrückt, für umkehrbare photochemische Reaktionen erster Art.

Es gilt nicht:

für nicht umkehrbare photochemische Reaktionen.

Als umkehrbare photochemische Reaktion bezeichnen wir jede Reaktion von folgender Form[2]):

1. $A + \text{Licht} \rightarrow B$,
   $B \rightarrow \text{Licht} + A$.
2. $A + \text{Licht} \rightarrow B$,
   B im Dunkeln $\rightarrow A$.

Diese beiden Typen seien als photochemische Reaktionen erster und zweiter Art unterschieden. Dass es solche zweiter Art wirklich gibt, ist

[1]) Draper, Gray, Lummer und andere Forscher geben für die Temperatur sichtbar werdenden Glühens sehr verschiedene Werte, die aber im allgemeinen zwischen 360 und 525° liegen.

[2]) P. Waentig, Diese Zeitschr. 51, 435—472 (1905).

aus theoretischen Gründen nicht wahrscheinlich[1]). Praktisch aber gehören fast alle „umkehrbaren photochemischen Reaktionen (im engern Sinn)“[2]) hierher.

Die Lichtreaktion erster Art liegt wohl vielen Photolumineszenz-(Phosphoreszenz)erscheinungen zugrunde.

Nicht umkehrbare Lichtreaktionen sind solche vom Typus:

$$A + \text{Licht} \rightarrow B,$$
$$B \rightarrow A + C + \text{Licht},$$

wo C ein nicht mehr in A sich verwandelnder Stoff, dessen Anreicherung die Reaktion beendet[3]).

Der Unterschied zwischen den beiden Fällen der Geltung des Kirchhoffschen Gesetzes übersieht sich gut, wenn man das Verhalten der betreffenden Systeme jeweils bei konstanter gleicher Anfangstemperatur von Hülle und Systemen in innen vollkommen spiegelnder und in vollkommen schwarzer Hülle betrachtet.

1. Reine Temperaturstrahlung:
   Anfangsemission = Endemission in spiegelnder und in schwarzer Hülle.
2. Umkehrbare Lichtreaktion:
   Anfangsemission = Endemission in spiegelnder,
   nicht gleich Endemission in schwarzer Hülle.
   Endemission in schwarzer Hülle entspricht reiner Temperaturstrahlung.
3. Nicht umkehrbare Lichtreaktion:
   Anfangsemission nicht gleich Endemission in spiegelnder und in schwarzer Hülle.

Wie sich aus vorstehendem ergibt, ist scharfe Entscheidung nur für den Fall mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes ohne weiteres möglich, wo nicht umkehrbare Lichtreaktionen vorliegen. Wenn man es ungültig findet, dann ist Lumineszenz anzunehmen; gilt es, dann ist zunächst festzustellen, ob überhaupt chemische Reaktionen im System stattfinden, und wenn dies der Fall, ob sie photochemisch sind. Dies wird wohl für jeden Einzelfall gesonderter Untersuchung bedürfen.

Im frühern haben wir nur den Spezialfall von Lumineszenz in Form sichtbaren Lichts unterhalb ca. 400° betrachtet. Es ist einleuchtend, dass auch ebenso gut unsichtbare Strahlen als Lumineszenz

[1]) R. Luther, Diese Zeitschr. **30**, 628—680 (1899).

[2]) R. Luther und F. Weigert, Diese Zeitschr. **51**, 297—328 (1905). Hier auch die Literatur hierüber.

[3]) P. Waentig, loc. cit.

auftreten können, und zwar vom äussersten Infrarot bis zum sichtbaren Spektrum, wie anderseits vom sichtbaren Violett bis ins äusserste Ultraviolett. Doch haben wir zur jeweiligen Charakterisierung dieser Strahlen als Lumineszenz bis jetzt kein so einfaches Hilfsmittel, wie es sich im Draperschen Gesetz für die sichtbaren Strahlen darbot.

Anderseits kann Lumineszenz, wie zum Teil erfahrungsgemäss schon feststeht, auch oberhalb 400° mit beliebigen Wellenlängen auftreten.

Zur annähernden Entscheidung darüber, ob sie hier vorhanden ist, benutzen wir das eine Strahlungsgesetz: diejenige Wellenlänge, bei der das Intensitätsmaximum der reinen Temperaturstrahlung eines schwarzen Körpers liegt, ist seiner absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Er wird also nach dem Draperschen Gesetz bei tiefstens ca. 400° rot (anfangs grau) zu leuchten beginnen, und seine Glühfarbe wird mit steigender Temperatur nach dem Violett wandern.

Daraus folgt, dass ein System, was unterhalb ca. 400° viel Ultraviolett ausstrahlt, wahrscheinlich lumineszient, denn in seinem Fall liegt sein Strahlungsmaximum noch im Infrarot. Anderseits wird ein Gebilde, das unterhalb 600° grün oder blau leuchtet oder relativ sehr viel Ultraviolett abgibt, auch auf Lumineszenz zu prüfen sein.

Eine spektrophotometrische Messung der Lage des Intensitätsmaximums im Spektrum, die meist nicht einfach ist, sowie eine Temperaturmessung werden oft genügen, um festzustellen, ob Lumineszenz vorhanden ist, doch nur, falls das Gebilde von den Eigentümlichkeiten eines schwarzen Strahlers (vollkommen absorbierenden Körpers) sich nicht allzu weit entfernt.

Wir sahen, dass Lumineszenz in direkter Umwandlung anderer als thermischer Energieformen in strahlende besteht. Es ist aber eine Tatsache, dass Körper unter Umständen auch ohne vorherige Bestrahlung, ohne merkliche chemische, elektrische oder mechanische Vorgänge bei höherer Temperatur unter ca. 400° dauernd zu leuchten vermögen. Dies bezeichnen wir als Thermolumineszenz. Man kann dabei entweder direkte Transformation infraroter Strahlen in sichtbare annehmen, oder aber, dass die Temperaturerhöhung eine lumineszierende Reaktion hervorruft oder beschleunigt. Die Entscheidung darüber dürfte für jeden Einzelfall gesondert zu treffen sein. Die ersterwähnte Annahme einer Art Fluoreszenz oder aber die Erklärung durch Tribolumineszenz (Bildung kleiner Risse, wodurch Entladungen entstehen) scheint mir einstweilen mehr für sich zu haben.

II. Kristallolumineszenz.

Historisches.

Beim Auskristallisieren von Kaliumsulfat bemerkte Pickel[1]) das Auftreten von Lichtfünkchen. Schönwald[2]) fand dieselbe Erscheinung, als er aus einem Gemisch von Kochsalz und Kaliumsulfat letzteres Salz auskristallisieren liess. Die ausgeschiedenen Kristalle leuchteten auch beim Reiben mit den Fingernägeln. Diese Beobachtungen haben Schiller[3]) und Giobert[4]) bestätigt. Letzterer nahm an, dass das Salz bei der Auflösung Licht aufnehme und es beim Auskristallisieren wieder abgebe. Pleischl[5]) fand analoge Leuchtphänomene beim sauren Kaliumsulfat. Hermann[6]) fand ein solches beim Auskristallisieren einer mit Kali versetzten Kobaltisulfatlösung bei $-12°$. Später fand Pfaff[7]), dass auch Strontiumnitrat mit Funkeln auskristallisiere, doch gelang ihm der Versuch nur einmal und dann nie wieder trotz grosser Bemühungen. Stieren[8]) bemerkte, dass hier die Anwendung saurer Lösungen unerlässlich sei. Bei neutralen Lösungen oder auch bei allzu kleinen Mengen sah er kein Leuchten. Sager[9]) machte die interessante Wahrnehmung, dass beim Auskristallisieren des Kaliumsulfats ein Knacken zu hören ist. Berzelius[10]) fand Leuchten beim Anschiessen von Fluornatrium, wie es bei langsamem Eindampfen der Lösung stattfindet, konnte aber die Erscheinung nicht reproduzieren, auch nicht mit demselben Gefäss und Salz.

Pontus[11]) sah, dass Wasser bei sehr raschem Gefrieren, also beim Übergang aus dem unterkühlten Zustand in den kristallisierten, einen glänzenden Lichtblitz aussendet. Rose[12]) beschrieb 1835 die hellen Leuchtphänomene bei der Kristallisation von Arsentrioxyd aus salzsaurer Lösung. Später[13]) fand er ähnliches beim Kristallisieren folgen-

---

[1]) Taschenbuch für Scheidekünstler 1787, 55.
[2]) Crells Chemische Annalen 1786, II, 50.
[3]) Taschenbuch für Scheidekünstler 1791, 54.
[4]) Journ. de Phys. **36**, 256 (1789).
[5]) Baumgartners Zeitschr. f. Physik III, 220.
[6]) Jahrbuch für Chemie und Physik **10**, 75.
[7]) Journ. f. Chemie und Physik 1815, 275.
[8]) Pharmaz. Centralblatt 1836, 400.
[9]) Archiv des Apothekervereins im nördl. Deutschland von R. Brandes **36**, 274 (1822—1831).
[10]) Jahresbericht für 1823, 400.
[11]) Journ. des Sc. Phys. et Chim. de M. de Fontenelle 1833.
[12]) Pogg. Ann. **35**, 481 (1835).
[13]) Pogg. Ann. **52**, 443 585 (1841).

der geschmolzener und dann in Wasser gelöster Gemische: K_2SO_4 mit Na_2SO_4, K_2SO_4 mit $NaCl$, K_2SO_4 mit K_2CO_3, KCl mit Na_2SO_4, K_2CrO_4 mit Na_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$ mit Na_2CO_3, K_2SeO_4 mit Na_2SO_4. Rose erhielt auch einmal mit NaF ein Leuchten, aber nicht reproduzierbar. Er vermutete, dass die Ursache des Leuchtens eine Triboluminescenz sei, die durch die Umwandlung einer amorphen in eine kristalline Modifikation erregt werde infolge von Volumenänderung und Zerspringen der Kristalle. Er hat zum ersten Male trockene triboluminescente Kristalle von Arsentrioxyd hergestellt. 1861 sah Reichenbach[1]) Leuchten bei der Kristallisation von Natriumsulfat. T. L. Phipson erwähnt in seinem Buch „Phosphorescence" eine Beobachtung von Wächter[2]), nach der Baryumchlorat bei Kristallisation aus Wasser Funkeln zeigt. 1888 modifizierte O. Lehmann[3]) die Rosesche Modifikationshypothese und nahm an, dass bei Kristallisation von Arsentrioxyd aus saurer Lösung anfangs entstehende rhombische[4]) Kristalle sich unter Volumenänderung und Triboluminescenz in den entstehenden Sprüngen in oktaedrische verwandeln sollten. Er hat diese Annahme experimentell nicht geprüft.

1894 widerlegte E. Bandrowski[5]) die Rosesche Ansicht und zeigte, dass von amorphen Modifikationen in den betreffenden Fällen keine Rede sei. Er fand, dass nicht bloss, wie Rose behauptet hatte, amorphes Arsentrioxyd in Salzsäure gelöst beim Kristallisieren leuchte, sondern dass diese Eigenschaft auch dem kristallisierten zukomme. Ferner fand er das Zusammenschmelzen der erwähnten Salzgemische unnötig, wie leicht begreiflich. Er bemerkte ein Leuchten auch noch beim Ausfällen von $NaCl$ oder KCl aus gesättigter, wässeriger Lösung durch Salzsäure oder Alkohol, von KBr mittels Alkohol. (Hier selten Spuren von Licht.) Er fand, dass Arsentrioxyd auch bei Kristallisation aus bromwasserstoffsaurer oder schwefelsaurer Lösung, nicht aus ammoniakalischer Lösung leuchte, am stärksten, wenn die Mischungsverhältnisse (bei Anwendung von HCl) der Gleichung:

$$As_2O_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O$$

entsprechen. Er untersuchte auch das Leuchten von Kaliumsulfat, Natriumsulfat und Gemischen beider und beobachtete bei den Einzelsalzen

---

[1]) Pogg. Ann. **112**, 459 (1861).

[2]) Phosphorescence. London 1870. 2. thous., p. 29.

[3]) Molekularphysik **1**, 217 (1888).

[4]) Die früher als rhombisch angesehene zweite Modifikation von As_2O_3 wurde als monoklin erkannt; siehe A. Schmidt, Zeitschr. für Krystallogr. **14**, 575 (1888). — Des Cloizeaux, Compt. rend. **105**, 95 (1887).

[5]) Diese Zeitschr. **15**, 323 (1894); **17**, 256 (1895).

kein Leuchten, beim Gemisch nur dann, wenn das ausfallende Salz die Zusammensetzung $2K_2SO_4.Na_2SO_4$ hatte, und die Lösung die Salze annähernd im Verhältnis 2 : 1 Mol enthielt. Er ist der erste nach Sager, der das Knistern wieder erwähnt bei der Kristallisation von Kalium-Natriumsulfat und Arsentrioxyd, falls Leuchten stattfindet. In seiner ersten Abhandlung fasst er stürmische Vereinigung von Ionenladungen vor der Bildung des festen Kristalls als die Ursache des Leuchtens auf und bezeichnet die Funken geradezu als elektrisch scheinende Entladungen. Es ist mir nur bei sorgfältigstem Aufmerken möglich gewesen, diese sehr schwachen Geräusche zu bemerken. Bandrowskis Dissociationshypothese lässt die Erregbarkeit von Licht durch Reiben und Stossen der frisch abgeschiedenen festen Kristalle unberücksichtigt, scheint mir auch in der von Bandrowski gegebenen Form nicht annehmbar[1]). M. Roloff[2]) sucht die Ursache des Leuchtens in Bildung und Zerfall von Polymeren, hat seine Anschauung experimentell nicht geprüft.

1904 fand Trautz[3]) in allen Fällen angenäherte Proportionalität zwischen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle einerseits und Häufigkeit und Helligkeit der Funken anderseits. Er fand die Erscheinungen in stark und in schwach dissociierenden Lösungsmitteln, konnte durch geringe Zusätze sie nicht beeinflussen, durch grössere Zusätze oder Erhöhung der innern Reibung der Lösungen sie ganz zum Verschwinden bringen. Sie waren von Substanz und Isolation der Gefässe und Rührstäbe unabhängig. Wenn das Lösungsgleichgewicht sicher erreicht war (nach 2—3 Tagen) fand nur in den seltensten Fällen unter der gesättigten Lösung noch ein Leuchten statt. Trautz fand auch beim Erstarren der wasserfreien Acetate von Kalium und Natrium ein Leuchten, was auch im luftleeren Raum zu sehen und auf die Ränder der anschiessenden Kristalle beschränkt war. Trautz und Schorigin[4]) haben Kristallolumineszenz aufgefunden bei Baryumbromat, $Ba(BrO_3)_2.H_2O$; Strontiumbromat, $Sr(BrO_3)_2.H_2O$; Calciumbromat, $Ca(BrO_3)_2.H_2O$; Magnesiumbromat, $Mg(BrO_3)_2.6H_2O$; Natriumbromat, $NaBrO_3$. Sie bestätigten eine

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **2**, 213 (1902) hält Bandrowkis Hypothese auch für sehr anfechtbar.

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 337—361 (1898).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **1904**, 513—596. — Zeitschr. f. wissensch. Photographie und Photochemie **2**, 217—223 (1904).

[4]) Zeitschr. f. wissensch. Photographie und Photochemie **3**, 80—90; 17. Febr. 1905. Auszug in Zeitschr. f. Elektrochemie **1905**, 306. Vortrag gehalten in Freiburg i. B. vor der Chem. Gesellschaft Basel-Freiburg-Mülhausen-Strassburg am 25. Februar 1905.

in der Fabrik Fr. Bayer-Elberfeld gemachte Wahrnehmung, nach der Kreosolcarbonat bei Kristallisation aus Benzol unter deutlichem Knacken leuchtet und hörten derartiges Knacken auch bei der Kristallisation von Baryumchlorat und Strontiumbromat. Eine grosse Anzahl anderer Salze wurde ohne Erfolg auf Kristallolumineszenz geprüft.

Die Kristallolumineszenz aller Fälle wurde auf Tribolumineszenz zurückgeführt, die bei As_2O_3, $NaBrO_3$ mit der Zeit vollständig verschwand, bei den andern Stoffen nur mehr oder weniger abnahm. Mechanische Bewegungen in der Flüssigkeit selbst, Zusammenstossen und Aufeinanderfallen wachsender Kristalle erzeugt die Tribolumineszenz. Daher der Parallelismus zur Wachstumsgeschwindigkeit. Die Farbe des Lichts war bläulichweiss, es wirkte auf die photographische Platte, nicht aber durch schwarzes Papier oder auf das Elektroskop. Die Helligkeit war oft so, dass das Licht beim hellen Tag zu sehen war. Nach dem Verschwinden der temporären Tribolumineszenz war keine Gewichtsabnahme zu konstatieren bei As_2O_3, $2K_2SO_4.Na_2SO_4$, $Ba(ClO_3)_2.H_2O$, $Sr(BrO_3)_2H_2O$, $NaBrO_3$, keine Änderung des spezifischen Gewichts bei As_2O_3, keine Änderung der optischen Eigenschaften bei As_2O_3.

1905 hat M. Guinchant[1]) Bandrowskis und Trautz' und Schorigins Beobachtungen am Arsentrioxyd bestätigt. Er berichtet, im polarisierten Licht die anfängliche Entstehung der monoklinen Arsentrioxydmodifikation und ihren Zerfall in oktaedrische Stückchen unter Lichtentwicklung beobachtet zu haben; was ich bei den grossen nach unserer Methode[2]) erhaltenen As_2O_3-Kristallen nicht bestätigen kann. Hierüber siehe weiter unten.

Schliesslich sind noch zwei Arbeiten zu erwähnen von D. Gernez[3]). In der einen beschreibt Gernez dieselben Erfahrungen, die wir bei Arsentrioxyd[4]), in der andern dieselben, wie wir bei Kaliumsulfat gemacht hatten. Doch beschränken sich die Arbeiten auf die blosse Zurückführung auf temporäre Tribolumineszenz bei As_2O_3, auf dauernde bei K_2SO_4[5]). Ferner stellte Gernez noch fest, wie wir gleichfalls schon gefunden hatten, dass das Zusammenschmelzen von Kaliumsulfat mit den andern von Rose erwähnten Salzen unnötig ist. Er prüfte ferner Schmelzgemische von Kaliumsulfat mit Lithiumsulfat oder -molybdat,

[1]) Compt. rend. 1905 (17. April, 1. Mai) 1101. 1170.

[2]) Zeitschr. f. wissensch. Photographie 1905, 81.

[3]) Compt. rend. 1905 (25. April, 8. Mai), 1134. 1234.

[4]) Trautz und Schorigin, loc. cit.

[5]) Die Tribolumineszenz von K_2SO_4 hat schon Schönwald, loc. cit., 1786 bemerkt.

Natriumnitrat oder -arseniat, Kalium- oder Natriumfluorid, Natriumbromid oder -jodid, -chlorid-, -borat-, -carbonat, von Kaliummolybdat und Natriumsulfat und erhielt hieraus Kaliumsulfatkristalle, die ebenso tribolumineszent waren, wie das reine Salz.

Die Kristallolumineszenz ist also[1]) auf Tribolumineszenz zurückgeführt worden, und es werden daher ihre Phänomene mit denen der letztern ihre Erklärung finden.

Experimenteller Teil.

1. Methodisches.

Zur Prüfung auf Lumineszenz beim Schmelzen oder Erstarren wurden die Substanzen in Porzellanschalen oder kleinen Glaskügelchen in Sandbädern im Dunkeln erwärmt und je nachdem im Sandbad langsam oder in verschieden temperierten Wasserbädern oder in mit Äther befeuchteter Watte mehr oder weniger rasch abgekühlt. Alles Hilfsmaterial wurde vorher auf Thermolumineszenz geprüft. Sehr rasche Abkühlung der Oberfläche der Schmelzen wurde durch eine heisse wenig oberhalb der Schale befestigte Platte verhütet. Die Erstarrung nahm infolgedessen fast stets in der Flüssigkeit ihren Anfang. Rühren in der Schmelze wurde vermieden, bis merkliche Unterkühlung vermutet wurde. Im andern Fall trat nur noch bei äusserst rascher Abkühlung, wenn das Rühren zur Aufhebung der Unterkühlung nicht mehr genügte, ein Leuchten auf. Zur Prüfung auf Tribolumineszenz wurden die Substanzen zwischen Hornspateln zerdrückt, da Glas- und insbesondere Porzellanmörser ausserordentlich starke T. L.[2]) zeigen. Die Prüfung auf K. L.[3]) in Lösungen wurde nach Filtration in kleinen Bechergläsern vorgenommen, die wie die Schalen und Kugeln in möglichster Ruhe mit variierender Geschwindigkeit abgekühlt wurden. Sie blieben mit Uhrgläsern bedeckt, bis bei merklicher Übersättigung eben die Ausscheidung begann. Dann wurde mit einem Glasstab in den niedergefallenen Kristallen gerührt oder weit besser noch „gestochert" und Rühren vermieden. Auf diese Art liess sich die Erscheinung am sichersten beobachten, besonders vom Boden des Gefässes aus.

Die Methoden zur Prüfung der Kristallabscheidung, wie sie bei plötzlicher Fällung vor sich geht, waren von Fall zu Fall einigermassen verschieden und werden daher bei den betreffenden Versuchen beschrieben.

---

[1]) Siehe Anmerkg. [4]) Seite 11.

[2]) Abkürzung für Tribolumineszenz.

[3]) Abkürzung für Kristallolumineszenz.

Auf Leuchten bei Sublimation, Aufsieden und Kondensation wurde in einer Retorte geprüft, deren Gasinhalt sehr rasch in eine luftleere Fünfliterflasche, die mit der Luftpumpe verbunden war, entspannt werden konnte. Zwischengeschaltet war ein weites gekühltes U-Rohr.

In allen Fällen wurde, wie auch bei den Versuchen über R. L.[1]), mindestens 15 Minuten im Dunkeln gewartet vor Anstellung des Versuchs, um dem Auge die nötige Empfindlichkeit zu verleihen. „Unbestimmtes" Sehen („vaguement") ist oft, zum mindesten zum Auffinden des Objekts unerlässlich. Am zweckmässigsten fand ich es, nach links oder rechts über den Gegenstand nach oben zu blicken. Die im folgenden angeführten Erscheinungen sind übrigens alle so hell, dass sie beim direkten Hinsehen wahrnehmbar sind. Wenn ich in einem Fall angegeben habe, dass es leuchtet, so wird es bei der häufigen Wiederholung der Versuche kaum in auch nur einem Versuch auf eine physiologische Täuschung zurückzuführen sein. Wohl aber bin ich überzeugt, sehr viele Erscheinungen übersehen zu haben. Wenn ich bei vielen Stoffen angegeben habe, dass sie nicht leuchten, so wird das höchstens ein Beleg dafür sein, dass die möglicherweise doch vorhandene Lumineszenz sich nicht aufdrängt. Sehr schwache Erscheinungen habe ich gar nicht erwähnt, um keine scheinbare Unsicherheit in meine Beobachtungen zu bringen. Verwechslung von K. L. mit mouches volantes ist fast ausgeschlossen, da erstere stets weit glänzender ist und grössere Flächen bedeckt. Das Licht erscheint bei schwachen Effekten oft grünlich, da das Auge ein Empfindlichkeitsmaximum im Grün besitzt. Weitere physiologische Fehlerquellen werden unten erwähnt. Was ich hier darüber angeführt habe, gilt ebenso für R. L.

2. Die untersuchten Fälle.

Lumineszenz beim Erstarren einer Schmelze. Natriumhydroxyd gab selten — in zwei unter acht Fällen — sehr helle Funken bei der Kristallisation. Die Schmelze selbst leuchtete nicht, die Kristalle in der Schmelze waren nicht tribolumineszent, auch nicht in Luft und in der Kälte. Die Schmelze zerriss nicht, und die Funken traten nur auf, solange fast nichts erstarrt war. Entgegengesetzte Eigenschaft zeigte Kaliumnitrat. Es leuchtete weder beim Schmelzen, noch beim Erstarren, wohl aber, wenn die erstarrte Schmelze durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser sehr rasch abgekühlt wird.

Es traten in zwei unter neun Fällen sehr starke Funken auf unter

[1]) Abkürzung für Reaktionslumineszenz.

heftigem Knacken, wobei der Kristallkuchen zerriss. Die „Funken“ sind grosse ausgebreitete Lichtscheine, die nur ihrer Kürze und Helligkeit wegen noch diese Bezeichnung verdienen und ihres offenbar elektrischen Ursprungs halber. Unter Wasser und Alkohol bleibt die Erscheinung aus. Der Kristallkuchen ist zwischen 50 und 100° sehr tribolumineszent.

K. L. zeigen die Alkaliacetate in wasserfreiem Zustand.

Kaliumacetat gab ziemlich regelmässig — in acht unter neun Fällen — Funken, und ein schwacher Lichtschein umgab die in die Flüssigkeit hineinragenden und sich hineinschiebenden Kristallzacken. Die erstarrte Masse war schwach tribolumineszent, verlor aber diese Eigenschaft unter ca. 70°. Wieder bis fast zum Schmelzen erhitzt, zeigte sie wieder etwas Tribolumineszenz, aber schwach.

Natriumacetat verhielt sich ganz ähnlich, es leuchtete stärker, doch auch in der Schmelze. Diese selbst leuchtete schwach bei 360°, auch bei Abwesenheit von Luft.

Lithiumacetat ebenso.

Die beiden letztern sind noch bei gewöhnlicher Temperatur t. l.[1]), stärker bei höherer Temperatur.

Cumarin (F. P. ca. 67°) gab, in kleiner Menge, ca. 2 g unter Wasser geschmolzen, bei raschem, ruhigem Abkühlen beim Erstarren einen ziemlich hellen Blitz, analog Wasser[2]). Nach Tschugaeff[3]) sehr hell t. l.

In allen diesen Fällen darf während des Erstarrens nicht gerührt werden, bis Unterkühlung vorhanden ist[4]).

Ohne Erfolg wurden auf Schmelz- und Erstarrungslumineszenz geprüft (die Zahlen in Klammern bedeuten die Anzahl Versuche):

Schwefel (3); Selen (2); Antimontrichlorid (3); Antimontrijodid (3) nicht t. l.; Phosphor, weiss (2), nicht t. l.; Arsentribromid (3), nicht t. l.; Bortrioxyd (4) nicht t. l., zerreisst unter lautem Knacken, bleibt glasig; Kaliumhydroxyd (7) nicht t. l.; Kaliumchlorat (3) nicht t. l.; Kaliumhydrosulfat (3) nicht t. l.; Kalialaun (2) nicht t. l.; Kaliumnitrit (2) nicht t. l.; Kaliumnitrat + Natriumnitrat äquimolar (3); wasserhaltiges Kalium- (3), Natriumacetat (3); Natriumthiosulfat (3) nicht t. l.; Glaubersalz (3) nicht t. l.; Natriumnitrit (3) t. l.; Natriumnitrat (4) nicht t. l.; Calcium-, Strontium-, Baryumacetat (je 2) nicht t. l; Baryumperchlorat, wasserhaltig (2) nicht t. l.; Baryumchlorat, wasserfrei (3); Zink- und Kadmiumacetat (je 3) nicht t. l.; Kadmiumjodid (2) nicht t. l.; Zinnchlorür (1)

[1]) Abgekürzt für tribolumineszent.

[2]) Siehe Pontus, loc. cit.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1820 (1901).

[4]) Trautz, Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, loc. cit.

nicht t. l.; Kupferchlorür (3) nicht t. l.; Bleijodid (2) nicht t. l.; Butylchloralhydrat (2) nicht t. l.; Kaliumxanthogenat (1) nicht t. l.; *m*-Dinitrobenzol (2) t. l.; *o*- *p*-Dinitrochlorbenzol (3) nicht t. l.; Salzsaures Anilin (3) t. l.; Acetanilid (2) t. l.; Methacetin (2) t. l.; Diphenylamin (3) nicht t. l.; Resorcin (3) t. l.; Hydrochinon (3) t. l.; Benzoesäure (3) nicht t. l.; Salophen (3) t. l.; Cumarin (allein, in grössern Mengen) (3) t. l.; Benzil (1) nicht t. l.; Hydrobenzamid (1) nicht t. l.; Naphtalin (1) nicht t. l.; β-Naphtylamin (1) t. l.; β-Dinaphtylamin (2) nicht t. l.; β-Naphtol (3) nicht t. l.; α-Oxynaphtoesäure (2) t. l.; Acenaphten (2) t. l.; Anthracen (2) t. l.; Phenanthren (2) nicht t. l.; Chrysen (1) nicht t. l.; Fluoren (1) nicht t. l.; Carbazol (4) t. l.; *o*-Oxychinolin (1), nicht t. l.; Papaverin (2) t. l.

Durch Entspannung des Dampfes und plötzliche Kondensation in fester Form konnte kein Leuchten erhalten werden bei:

Antimontrijodid (3); Bleijodid (2); Eisenchlorid (1); Acetanilid (1); Methacetin (2); Diphenylamin (3); Hydrochinon (2); Benzoesäure (4)[1]; Pyrogallol (3); Naphtalin (1); β-Naphtylamin (2); β-Dinaphtylamin (1); Acenaphten (1); Anthracen (2); Anthrachinon (1).

Durch Kondensation in Tröpfchen kein Leuchten bei: Wasser (5); Äthylalkohol (3); Äther (3); Cumarin (3).

Beim plötzlichen Aufsieden aller auf Sublimations- und Destillationsleuchten geprüften Substanzen trat (in je etwa 2—3 Versuchen) kein Leuchten auf.

Beim Auflösen folgender Substanzen in Form von Kristallen (0·2—2 mm Korngrösse) in heissem Lösungsmittel trat kein Leuchten auf: In Wasser: Borsäure (3); Kaliumhydroxyd (3); Kaliumbromat (3); Kaliumjodid (2); Kalialaun (3); Kaliumnitrit (3); Kaliumnitrat (3); Kaliumacetat (wasserfrei) (2); Natriumhydroxyd (3); Natriumnitrit (3); Natriumnitrat (3); Natriumacetat wasserfrei (2); Ammoniumnitrat (3); Ammoniummolybdat (2); Lithiumacetat (wasserfrei) (3); Calciumchlorat ($2\,H_2O$) (3); Calciumjodat ($4\,H_2O$) (3); Calciumacetat (wasserfrei) (2); Strontiumchlorat (wasserfrei) (3); Strontiumbromat ($1\,H_2O$) (3); Strontiumacetat (wasserfrei) (2); Strontiumnitrat (0 und $4\,H_2O$) (je 2); Baryumchlorat ($1\,H_2O$) (4); Baryumchlorat (wasserfrei) (1); Baryumperchlorat ($4\,H_2O$) (3); Baryumbromat ($1\,H_2O$) (2); Baryumjodat (wasserfrei, feines Pulver) (3); Baryumnitrat (2); Baryumacetat (wasserfrei) (2); Silbernitrat (3); Kadmiumsulfat (die Kristalle zerplatzen heftig) (2); Bleibromat (2); Butylchloralhydrat (1); Asparagin (2); Seignettesalz (1), keine Triboluminescenz; *d*-Mannit (1); Glukose (1); Kaliumxanthogenat (1); Acetanilid (1); Resorcin (2); Hydrochinon (2); Cumarin (2); β-Naphtylamin (1); Carbazol (1).

Beim Einwerfen in heissen Alkohol leuchteten nicht: Sebazinsäure (1); Kaliumxanthogenat (1); Diphenylamin (1); Hydrobenzamid (2); salpetersaures Dinitroamarin (1); Naphtalin (1); Acenaphten (1); α-Oxynaphtoësäure (1); Anthracen (1); Phenanthren (1); Carbazol (3); o-Oxychinolin (1); Papaverin (1); Phloridzin (1); beim Einwerfen in heisses Benzol leuchtete nicht Anthrachinon (3).

Kristallisation aus Lösungen.

Zur Prüfung der Bandrowskischen Vorstellungen, deren heuristischer Wert, aber theoretische Anfechtbarkeit schon erwähnt wurde, sind diese Versuche in folgender Weise variiert worden.

1. Auskristallisation aus indifferentem Lösungsmittel durch Abkühlen oder Eindampfen.

2. Fällung durch plötzliche Änderung der Lösefähigkeit des Lösungsmittels.

3. Fällung von Säuren mit Basen und umgekehrt in verschiedenen Lösungsmitteln.

Da Kaliumchlorid bei Bandrowskis Versuchen sich als recht lumineszent erwiesen hatte, so begann ich hiermit.

Es leuchtet nicht beim Auskristallisieren aus rasch abgekühlter, heisser $^1/_1$ oder $^3/_4$ gesättigter Lösung, auch nicht bei langsamem Eindampfen, noch bei folgenden plötzlichen Fällungen (Mischung der ruhig in grossem Standzylinder zusammengegossenen Flüssigkeiten durch einmaliges heftiges Umschütteln); die Zahlen bedeuten Volumenteile:

1 KCl kalt gesättigt + 2 K_2CO_3 kalt gesättigt, dazu 3 absoluter Alkohol.
1 KCl kalt gesättigt, dazu 1 absol. Alkohol (2); oder dazu 1 Methylalkohol (2).
1 KCl kalt gesättigt, heiss, dazu 1 absoluter Alkohol (2).
2 KCl kalt gesättigt zu 1 KOH 1·54 spez. Gew. (4); oder zu 2 KOH 1·54 spez. Gew. heiss (3).
1 KCl kalt gesättigt, dazu 1 methylalkoholisches NH_3 oder 1 äthylalkoholisches NH_3 oder 1 äthylalkoholisches Na-Äthylat oder ein äthylalkoholische HCl[1]).
1 KCl kalt gesättigt heiss, dazu 1 methylalkoholische Salzsäure oder umgekehrte Zusatzfolge oder beide Flüssigkeiten kalt.

1 methylalkoholisches Kali heiss leuchtet sehr schwach bei Zusatz von 1 kalt gesättigter heisser Kaliumchloridlösung, jedoch nur ganz im Anfang des Zusatzes (Niederschlag), nicht bei umgekehrter Zusatzfolge.

Bei direkter Neutralisation von Säure mit Basis und umgekehrt ist ein Leuchten nicht selten, besonders im letztern Fall. Bei Einwirkung konzentrierter kalter Salzsäure auf festes oder in Wasser gelöstes Ka-

[1]) Einwirkung von HCl auf Alkohole allein war nie von Leuchten begleitet.

liumhydroxyd leuchtet es nicht, wohl aber bei Einwirkung auf kalt gesättigtes kaltes methylalkoholisches Kali. Hier tritt, an der Zusatzstelle vor allem, ein grünliches, ziemlich helles Leuchten auf, nicht bei umgekehrter Richtung. Im ersten Fall ein Niederschlag, im zweiten nicht. Es leuchtet auch ziemlich stark Zusatz von 1 methylalkoholischem Kali (kalt gesättigt, kalt) zu 1 konzentrierter methylalkoholischer, kalter Salzsäure, schwächer umgekehrt, beiderseits Zischen und Niederschlag. Einleiten von Chlorwasserstoff in heisses, kalt gesättigtes methylalkoholisches Kali leuchtet gleichfalls, schwach. Das Gas muss, (wie in allen folgenden Fällen, wo Gase eingeleitet werden) durchgejagt werden.

Neutralisation von äthylalkoholischem Kali, in beliebiger Richtung und Temperatur, mit Salzsäure (gasförmig, wässerig, äthylalkoholisch) gab keine Lichterscheinung (Niederschläge).

Es bilden sich Niederschläge und leuchtet nicht bei Einwirkung von Chlorwasserstoff in der Hitze oder Kälte, von rauchender Salzsäure in der Kälte auf propylalkoholisches Kali (kalt gesättigt), wohl aber bei Zusatz von rauchender Salzsäure in der Hitze (Zischen), nicht umgekehrt.

Einleiten von Chlorwasserstoff in heisses isobutylalkoholisches Kali (kalt gesättigt) leuchtet nicht oder nur äusserst schwach (Niederschlag).

Ohne, mindestens vorübergehend auftretende Trübung durch Abscheidung von Kaliumchlorid leuchtet es bei keiner der erwähnten Neutralisationen, dasselbe gilt von den unten erwähnten Bildungsweisen von Natriumchlorid.

Bei Neutralisation von festem oder in Wasser gelöstem Natriumhydroxyd mit Salzsäure leuchtet es nicht, wohl aber bei der von methylalkoholischem Natron mit Chlorwasserstoffgas oder rauchender wässeriger Salzsäure (in beiden Richtungen) unter Zischen und Abscheidung von Natriumchlorid.

Das Natriumalkoholat kann aus Natrium oder Natriumhydroxyd und Methylalkohol bereitet sein. Im letztern Fall pflegt die Lichterscheinung etwas heller zu sein. Sie übertrifft das Leuchten bei der Bildung von Kaliumchlorid, ist ebenfalls grünlich. Stets ist das Leuchten stärker bei Zusatz von Säure zu Alkali, als beim umgekehrten. Dies entspricht dem Umstand, dass beim letztern die Abscheidung von Salz langsamer erfolgt, indem ja die Säure in Wasser, das Alkali in Alkohol gelöst ist.

Natriumäthylat aus Natrium und absolutem Alkohol bereitet, leuchtet nicht bei Zusatz von äthylalkoholischer Salzsäure in der Hitze oder Kälte, beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in der Hitze, bei Zusatz

rauchender wässeriger Salzsäure in der Hitze oder Kälte (meist Zischen, stets Abscheidung von *NaCl*). Bei umgekehrter Zusatzfolge auch kein Leuchten.

Natriumpropylat aus Natrium und Propylalkohol, kalt gesättigte Lösung im Propylalkohol (entsprechend den andern verwendeten Alkoholatlösungen), heiss, leuchtet nicht bei Einleiten von Chlorwasserstoff, Zusatz von rauchender Salzsäure, wohl aber bei letzterm Zusatz zur kalten Propylatlösung. Fügt man zu 30 kaltem Propylat 10—20 kalte rauchende Salzsäure auf einmal unter ruhigem Umschwenken, so tritt in den nächsten Sekunden ein flutendes Leuchten auf, das rasch die ganze Flüssigkeit durchzieht. In allen diesen Fällen scheidet sich *NaCl* ab.

Natriumisobutylat und Isobutylalkohol, kalt gesättigte Lösung in Isobutylalkohol leuchtet heiss nicht bei Zusatz von rauchender Salzsäure, wohl aber schwach beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas. Es scheidet sich in beiden Fällen *NaCl* ab.

Natriumamylat aus Natrium und (Gärungs-)Amylalkohol, kalt gesättigt in Amylalkohol, heiss, mit konzentrierter kalter oder heisser wässeriger Salzsäure plötzlich gemischt, gibt höchstens Spuren von Licht. Bei Einleiten von Chlorwasserstoffgas entsteht ein Lichtschein von immer wachsender Helligkeit. *NaCl* scheidet sich ab.

Kristallisation von Alkalibromiden scheint wenig zur Lichterzeugung zu neigen.

So leuchtete es nicht bei Zusatz von Bromwasserstoffsäure 1·49 spez. Gewicht zu heissem Natrium- oder Kaliummethylat, -äthylat, -propylat-, -isobutylat und -amylat. Es schied sich stets Alkalibromid ab. Umkehrung der Mischungsrichtung gab auch kein Leuchten.

Alkalijodide leuchten oft bei ihrer Entstehung aus Alkoholat und Jodwasserstoffsäure in der Hitze, doch zersetzt sich dabei die Säure unter Abscheidung von Jod, das auf den Alkohol einwirkt, und zwar, wie wir unten sehen werden, unter Leuchten. Ich will deshalb die Versuche mit Jodwasserstoffsäure unter „Reaktionslumineszenz" erwähnen; dass in den schon angeführten Fällen ebenfalls Nebenwirkungen auf den Alkohol stattfinden können, ist nicht zu bezweifeln, doch scheinen diese nach den unten angeführten Versuchen über R.-L. so gering zu sein, dass angemessen erscheint, die Lumineszenz der schon beschriebenen Fälle auf die Bildung von Alkalihalogenid als wesentliche Begleiterscheinung des Leuchtens zurückzuführen.

Kaliumfluorid zeigt beim Eindampfen seiner wässerigen oder fluorwasserstoffsauren Lösung auch bei Stochern und Rühren mit einem Glasstab nach eingetretener Übersättigung kein Leuchten.

Ammoniumchlorid leuchtet weder bei Abscheidung aus langsam eingedampfter wässeriger Lösung, noch bei seiner Entstehung aus Ammoniak und Chlorwasserstoff (durch Aufeinanderstellen zweier mit den Gasen gefüllter Standzylinder).

Strontiumchlorat scheidet aus heissgesättigter Lösung beim Abkühlen, sofern es rasch genug geschieht, selbst in Eis gestellt, fast gar keine Kristalle ab, auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wohl aber beim schwachen Erwärmen, dann aber schlecht ausgebildete und ohne Leuchten.

Bei Nitraten konnte kein Leuchten beobachtet werden.

Kaliumnitrat leuchtet nicht beim Auskristallisieren aus übersättigter Lösung, auch nicht, wenn in kalt gesättigter wässeriger Lösung mit gleichem Volumen absoluten Alkohols gefällt (4).

Einwirkung von kalter, konzentrierter Salpetersäure auf Kalium- oder Natriumhydroxyd (auch in wässeriger Lösung) oder auch Calcium- oder Baryumhydroxyd bringt höchstens Spuren von Licht hervor.

Natriumnitrat kalt gesättigt, mit gleichem Volumen Salpetersäure 1·47 spez. Gew. gefällt oder mit absolutem Alkohol gefällt, leuchtet nicht (je 4).

Strontiumnitrat[1]) gab bei meinen Versuchen nie ein Leuchten bei langsamem Eindampfen oder Abkühlen heisser, konzentrierter oder gesättigter, neutraler oder mit 5—10% HNO_3 versetzter, wässeriger Lösung, noch auch bei plötzlichem Fällen kalt gesättigter, kalter, wässeriger Lösungen mit HNO_3 in folgenden Verhältnissen:

1 : 1 HNO_3 1·47 spez. Gew. (5)
1 : 1 ($1\,HNO_3$ 1·47 + $1\,H_2O$) (5)
1 : 1 ($2\,HNO_3$ 1·47 + $1\,H_2O$) (5)

Es schieden sich stets rasch Kristalle ab.

Baryumnitrat leuchtete weder beim Auskristallisieren heiss gesättigter Lösung, noch beim Ausfällen kalt gesättigter kalter Lösung mit gleichem Volumen ($1\,HNO_3$ 1·47 + $2\,H_2O$) oder absolutem Alkohol. Nicht t. l. unter gesättigter Lösung.

Bei einem Gemisch von gleichen Molen Kalium- und Natriumnitrat in kalt gesättigter wässeriger Lösung[2]) tritt beim Eindampfen Abscheidung von Kristallen ohne Leuchten ein.

Saccharin (*o*-Benzoesäuresulfimid)[3]) 24 g in 150 ccm Aceton warm

[1]) Pfaff, loc. cit.; Stieren, loc. cit.

[2]) Gmelin, loc. cit.

[3]) W. J. Pope, Trans. Chem. Soc. **67**, 985 (1895). — Zeitschr. f. Krystallogr. **25**, 567—571 (1896). — Nature 1899. 618—619.

gelöst, auf Asbest ruhig abgekühlt. Bei 30° angelangt in Eis gesetzt, gab seltene Funken von hohem Glanz. Stochern erzeugt Leuchten, doch nicht überall und nicht sehr hell. Weit heller sind die Kristalle t. l., wenn aussen am Boden eines in die Lösung eingehängten, eisgefüllten Becherglases abgeschieden.

Andere als die angeführten Neutralisationsvorgänge, bei denen die Rolle der Kristallabscheidung nicht so klar hervortritt oder überhaupt nur zweifelhaft erscheint, will ich der Übersichtlichkeit wegen unter R.-L. erwähnen, doch sei schon hier bemerkt, dass wir in allen diesen Fällen Superpositionen mehrerer Reaktionen vor uns haben, und dass scharfe Trennung von K.-L. und R.-L. hier oft Willkür mit sich bringt.

Beim Auskristallisieren folgender Stoffe aus heiss gesättigten, ruhig und rasch abgekühlten Lösungen trat kein Licht auf:

Kaliumjodid, nicht t. l. bei Stochern (2); Kaliumbromat, nicht t. l. unter der gesättigten Lösung (3); 1 Mol $K_2CrO_4 + 1$ Mol K_2SO_4 aus Wasser[1]) (2); Ammoniummolybdat aus Wasser, nicht t. l. unter gesättigter Lösung (3); Kadmiumsulfat aus Wasser, nicht t. l. unter gesättigter Lösung (2); Acetanilid aus Wasser (2); Diphenylamin aus Alkohol (2); Hydrochinon aus Wasser (2); Hydrobenzamid aus Alkohol (2); Lophin aus Alkohol (2); Amarin aus Alkohol (4); *o-p*-Dinitrochlorbenzol aus Alkohol (9); Acenaphten aus Alkohol kristallisiert oder mit Wasser daraus gefällt (je 3); β-Naphtylamin aus heissem Wasser kristallisiert oder daraus mit kaltem gefällt (je 2); Carbazol aus Alkohol (2); Anthrachinon aus Benzol (2); Phenanthren aus Alkohol (2); *o*-Oxychinolin aus Alkohol kristallisiert oder daraus mit Wasser gefällt (2).

3. Einfluss der Temperatur.

Die Helligkeit der K.-L. wird durch Temperatursteigerung nicht wesentlich beeinflusst, solange man nur die einzeln sichtbaren Funken in Betracht zieht. Die Helligkeit war bei 0 und 60°, so weit sich das mit dem Auge allein schätzen lässt, dieselbe bei Baryumchlorat, Baryumbromat, Strontiumbromat, Calciumbromat, Magnesiumbromat[2]), Kaliumnatriumsulfat und Arsentrioxyd. Ja, sie schien sogar bei tieferer Temperatur eher zuzunehmen. Um jedoch den Einfluss der Temperatur hier rein ohne den der Konzentration zu haben, müsste man zum mindesten Lösungen von gleichem Betrag der Übersättigung anwenden, was ich bis jetzt mangels der erforderlichen Daten über Löslichkeit

[1]) Gmelin, loc. cit.

[2]) Trautz und Schorigin 1905, loc. cit.

unterlassen habe. Bei Fällung oder Erstarrung von Schmelzen nimmt die Helligkeit, sowie die T.-L. mit der Temperatur zu, während bei Kristallisation aus Lösung die T.-L. mit der Temperatur meist sehr rasch abnimmt.

4. Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Sehr langsame Abkühlung übersättigter Schmelzen oder Lösungen ist dauerndem Auftreten von K.-L. im allgemeinen nicht günstig. Die Abkühlungsgeschwindigkeit scheint insofern mit wachsendem Betrag die Helligkeit und Häufigkeit der Funken zu steigern, als sie die Übersättigung zu erhalten und zu vergrössern strebt. Einen Einfluss dieses Faktors haben wir auch bei der Fällung warmer Lösungen mit kalten Agenzien, wo der Zusatz möglichst rasch gemacht werden muss.

5. Einfluss der Konzentration.

Wachsende Konzentration steigert das Leuchten, doch nur insoweit, als trotzdem gute Kristalle erhalten werden. Bei allzu hohem Betrage der Übersättigung ist auch die Keimzahl sehr gross (falls die Temperatur nicht zu tief liegt), und damit wird die Lösung rasch zum Kristallbrei, der von selbst nicht mehr leuchtet, wohl aber öfters beim Stochern. Dass die Bedeutung der Übersättigung in ihrem Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit beruht, kann man schon bei der rohen Annäherung erkennen, mit der man bei solchen Kristallisationsversuchen die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle zu schätzen vermag. Die Unterschiede sind so gross, dass genaue messende Versuche nicht nötig sind. Nur wenn die Konzentration (Übersättigung) der Lösungen oder Schmelzen jeweils so gross ist, dass Bewegung (der Kristalle) in der Lösung herrscht, sei es Niederfallen von Kristallen oder Aneinanderstossen wachsender Kristalle (z. B. bei geschmolzenem Natriumacetat) findet von selbst Leuchten statt. Auch Zerreissen der Kristallkrusten genügt dazu. Dass bei Fällungen stets Bewegung vorhanden ist, versteht sich von selbst. Zur bequemen Beobachtung wähle man nicht zu kleine und nicht zu grosse Übersättigung, denn weil das Auge sehr kurz dauernde Lichteffekte schwerer wahrzunehmen vermag, wenn sie ziemlich selten sind, als wenn sie sich häufiger folgen (wenn auch dann von geringerer Helligkeit), so muss man vor allem für das Auftreten zahlreicher Funken in der angeführten Weise sorgen.

6. Einfluss von Zusätzen.

Wenn die Zurückdrängung der Dissociation das massgebende ist für das Auftreten von K. L.[1]), so muss zum mindesten die Helligkeit

[1]) Bandrowski, loc. cit.

der K. L. abnehmen, wenn man einen Stoff, der sonst K. L. zeigt, aus einem schwächer dissociierenden Lösungsmittel kristallisiert. Die Bestimmung des Dissociationsgrads liegt einstweilen ausserhalb der Möglichkeit, da nur höchst konzentrierte Lösungen, die dazu noch meist komplizierte Gemische sind, dazu angewendet werden können.

Cumarin, das, aus Wasser kristallisiert, lebhaft leuchtete, zeigte auch beim Kristallisieren aus Äther ein Leuchten. Doch bildet hier die starke T. L., die auch in gesättigter und ebenso in verdünnter Lösung auftritt, eine unumgängliche Fehlerquelle.

Es wurde nun Baryumchlorat, $Ba(ClO_3)_2.H_2O$, aus Äthylalkohol-Wassergemischen kristallisiert.

Baryumchlorat, heiss gesättigt in:

8%igem Alkohol leuchtet von selbst beim Kristallisieren.

15%igem ebenso.

20%igem ebenso.

25%igem Alkohol leuchtet von selbst nur noch sehr wenig, wohl aber gut beim Umschwenken, Rühren und Stochern.

30%igem Alkohol (die Lösung enthielt ca. 41% Baryumchlorat) leuchtet nicht mehr von selbst, wohl aber noch recht hell beim Stochern.

50%igem Alkohol (ca. 19% Baryumchlorat) leuchtet auch nicht von selbst, schwächer als voriges beim Stochern und Rühren.

70%igem Alkohol (ca. 19% Baryumchlorat) leuchtet nicht von selbst, auch nicht beim blossen Zerdrücken der in ruhiger Abkühlung am Boden entstandenen Kristalle, wohl aber beim Stochern nach vorherigem Umschwenken, wodurch eine Vermischung der Kristalle herbeigeführt wird.

95%igem Alkohol enthält nur noch so wenig Baryumchlorat, dass überhaupt fast nichts auskristallisierte, im Überschuss.

Das Leuchten wurde mit zunehmendem Alkoholgehalt der Lösungen seltener und schwächer. Bodenkörper war stets Monohydrat. Analog verhielten sich Zusätze von Chlorsäure zu Baryumchloratlösung. Hier ist freilich die Möglichkeit der Bildung sauern Chlorats nicht ganz ausgeschlossen, konnte aber nicht nachgewiesen werden. Baryumchloratlösungen enthaltend:

11·2% $HClO_3$ 1·12 spez. Gew. (in 100% Lösung) leuchten von selbst.

20% „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „

27% „ „ „ „ „ „ „ „ nicht von selbst.

30% „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „

Zusätze anderer Chlorate schwächen ebenfalls das Leuchten. In einer Lösung von:

40 % Wasser,
22 % $Ba(ClO_3)_2.H_2O$, } gesättigt, heiss,
38 % $NaClO_3$,

trat Leuchten von selbst nicht mehr auf, wohl aber beim Stochern.

Eine Lösung von:

58 % Wasser,
21 % $Ba(ClO_3)_2H_2O$,
21 % $Ca(ClO_3)_2.2H_2O$

gab von selbst nur sehr seltene, schwache Fünkchen. Wurde gestochert, als erst wenige Nadeln abgeschieden waren, bis einige Funken auftraten und dann einmal umgerührt, so zog ein Lichtnebel durch die Flüssigkeit und Kristallmehl von Baryumchlorat, gemischt mit Calciumchlorat schied sich ab. Es liegt hierbei die Vermutung nahe, dass Natriumchlorat oder Calciumchlorat auch für sich K. L. zeigen. Für Natriumchlorat trifft sie anscheinend nicht zu. Es ist mir nie gelungen, es leuchtend kristallisieren zu lassen, wohl aber Calciumchlorat, doch habe ich letztere Erscheinung noch nicht regelmässig reproduzieren können und daher ihre Erwähnung im Abschnitt 2 unterdrückt.

Auch Zusatz anderer Baryumsalze, der wohl sicher die Dissociation zurückdrängen wird, verringert Intensität und Häufigkeit der Funken. Doch ändert er eben auch die Kristallisationsgeschwindigkeit. Zusätze von 5—10 % Baryumchlorid oder -nitrat bringen keine wesentliche Verringerung hervor, wohl aber grössere Zusätze, sowie solche von Baryumhydroxyd.

Eine Lösung von:

68 % Wasser
20 % $Ba(ClO_3)_2.H_2O$
12 % $Ba(OH)_2$

im kohlendioxydfreien Raum filtriert, kristallisiert ohne Leuchten.

Gemische von Baryumbromat und -chlorat leuchten in allen Verhältnissen beim Kristallisieren aus wässeriger Lösung, ebenso Gemische von Baryum- und Strontiumbromat, ferner Gemische von Lösungen des Arsentrioxyds in Salzsäure und Bromwasserstoffsäure.

Indifferente Salzzusätze wirkten, falls die innere Reibung der Lösung nicht wesentlich verändert war und nicht zufolge von Isomorphie Keimwirkung auftrat, nicht merklich auf das Vorkommen von K. L.

Meine erste Mitteilung[1]) ergänzend, will ich anführen, dass es mir

[1]) Trautz, loc. cit.

auch beim Einführen sehr kleiner Keime (durch Verreiben mit Quarzpulver erhalten[1])) nicht gelungen ist, ein Leuchten der Keime selbst zu bemerken. Wurden relativ wenig Keime eingebracht, so verlief die Kristallisation leuchtend, wie sonst.

Es stand zu erwarten, dass in sehr zähen Lösungen die Vorgänge der K. L. wegen mangelnder Konvektion besser definiert zu erhalten seien. Insbesondere konnte hierbei eine T. L. niederfallender Kristalle aneinander als ausgeschlossen gelten, vermöge der den Kristallen anhaftenden Oberflächenhaut. Es wurden daher Baryumchloratlösungen mit Rohrzuckerzusatz untersucht in folgenden Verhältnissen.

Wasser	Baryumchlorat	Zucker
47·6%	33·3%	19·1%

leuchtet wenig von selbst, stark beim Stochern.

Wasser	Baryumchlorat	Zucker
37·1%	25·8%	37·1%

ebenso, ist sehr gut unterkühlbar; leuchtet nicht mehr von selbst, auch nicht beim Umschwenken, sondern erst beim Stochern oder Zerdrücken der Kristalle unter der Lösung, um so heller, auch um so länger, je tiefer die Temperatur.

31·2%	21·9%	46·9%

gibt, rasch auf 17° abgekühlt, von selbst, auch beim Umschwenken, keine Funken, dagegen wohl beim Stochern, doch schwächer als die vorige Lösung, auch weniger zahlreich. Die innere Reibung der Lösung ist weit grösser, als die des Glycerins. Die Kristalle wachsen sehr langsam an Zahl und Grösse.

27·0%	18·9%	54·1%

kristallisiert nur ganz langsam, braucht bis zu 18 Stunden für die Abscheidung der ersten Kristalle, leuchtet auf keine Weise. Rohrzucker für sich zeigt starke T. L., keine K. L. Bei den erwähnten Versuchen scheidet sich Rohrzucker erst lange nach dem Baryumchlorat oder gar nicht ab.

Verdickt man eine Baryumchloratlösung durch Gelatine (z. B. 58% Wasser, 40·5% Baryumchlorat, 1·5% Gelatine), so tritt schon bei ganz geringem Gelatinegehalt von selbst kein Leuchten mehr auf, obwohl das Salz recht rasch sich abscheidet, und fast kein Chlorat reduziert wird. Die Kristalle sind sehr schlecht ausgebildet, klein und zahlreich.

Zusätze fluoreszierender Stoffe, wie 5—10% Uranylnitrat, oder färbender Stoffe, wie 5—10% Kobaltnitrat zu Baryumchlorat in wäs-

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 1903, 2^1, 385.

seriger Lösung schwächen den Lichteffekt nur wenig, einfach entsprechend der optischen Absorption. Doch genügt schon diese Schwächung, verbunden mit dem Purkinjeschen Phänomen, um die Wahrnehmung sehr zu erschweren.

7. Wichtigkeit orientierter Struktur der festen Phase.

Fällung kolloidaler Lösungen, so von Arsentrisulfid oder Ferrihydroxyd, von Platin, Silber oder Gold durch Salze, sowie Fällung amorpher Sulfide mit Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfhydrat gibt nie ein Leuchten.

Ebensowenig die Ausflockung von Kieselsäure oder Gelatine, so plötzlich auch die Änderungen vor sich gehen mögen.

8. Chemische Zusammensetzung und Kristallolumineszenz.

Es leuchten, aus Wasser kristallisierend:

1. Halogenide der Alkalimetalle:
   KCl, KBr, KJ } (Bandrowski),
   $NaCl$ }
   NaF (Berzelius).
2. Halogenate von Leichtmetallen:
   $Ba(ClO_3)_2.H_2O$ (Wächter), $Ba(BrO_3)_2.H_2O$ }
   $Sr(BrO_3)_2.H_2O$ }
   $Ca(BrO_3)_2.H_2O$ } (Trautz und Schorigin.
   $Mg(BrO_3)_2.6H_2O$ }
   $NaBrO_3$ }
3. Sulfate von Alkalimetallen:
   K_2SO_4 (Pickel),
   $2K_2SO_4.Na_2SO_4$ (Bandrowski).

Aus Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure kristallisierend:

4. As_2O_3 (Rose).

Aus Benzol kristallisierend:

5. Kreosolcarbonat (Fabrik Fr. Bayer).

Aus Aceton kristallisierend:

6. Saccharin (*o*-Benzoesäuresulfimid) (Trautz).

Aus dem Schmelzfluss kristallisierend:

7. H_2O (Pontus).
8. KNO_3 (Trautz).
9. Acetate der Alkalimetalle. Wasserfrei:

$CH_3.COOK$
$CH_3.COONa$ } (Trautz).
$CH_3.COOLi$

10. Cumarin (Trautz).

Es sind also zweifellos Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und K. L. vorhanden. Und zwar weisen die Zusammenhänge auf ursächliche Verknüpfung von K. L. mit der Kristallform. Hierauf komme ich bei der T. L. noch zurück. Für weitere Schlüsse auf diesem Gebiet ist das kristallographische Material noch viel zu unvollständig.

9. Theorie der Kristallolumineszenz.

Triboluminezente Substanzen zeigen die Eigenschaft, beim Reiben zu leuchten, auch in andern Medien, als Luft, oft um so schwächer, je grösser die Dielektrizitätskonstante des Mediums, was auf elektrostatische Ursachen hinweist. Werden solche Stoffe aus Äther oder Benzol oder ähnlichen Flüssigkeiten kristallisiert, so leuchten sie während der Kristallisation, falls diese rasch genug verläuft, so dass zum Auseinanderstossen oder Zerbrechen von Kristallen Gelegenheit sich bietet. Oft ist die T. L. heller bei höherer Temperatur, so bei den Alkaliacetaten, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, -bromid, -jodid, Natriumchlorid. Dauernde T. L. zeigt auch Natriumchlorid.

Leuchtende Kristallisationen bei sonst nicht oder nur wenig triboluminezenten Stoffen verhalten sich so, als ob die Kristalle mit abnehmender Übersättigung schliesslich die Eigenschaft der T. L. verlören. Es lässt sich jedoch (z. B. bei Baryumchlorat) noch T. L. hervorrufen von grosser Helligkeit, wenn nach mehrmaligem Umrühren die Übersättigung nur noch ganz winzig sein kann. Eine Proportionalität zwischen Übersättigung jeweils und Leuchtintensität (nicht Häufigkeit der von selbst entstehenden Funken) der Reibungsfunken lässt sich hier durchaus nicht mehr bemerken.

Wohl aber ist nach einer mehr oder minder bestimmten Zeit kein Kristall mehr triboluminezent. K. L. tritt nur dann von selbst auf, wenn die innere Reibung einer Lösung nicht zu gross ist, und wenn merkliche Übersättigung vorhanden war. Genau dasselbe ist massgebend für T. L., nur dass hier die innere Reibung noch viel grösser, und die Übersättigung noch geringer sein kann. Doch scheint hier der Einfluss der innern Reibung nur in seiner Beeinflussung der Zeit zu liegen. Es ist mir nämlich nie gelungen, eine Lösung von sehr grosser innerer Reibung so rasch kristallisieren zu lassen, als eine mit geringerer.

Diejenige mit der Zeit verschwindende „temporäre T. L.", die oft mit K. L. verbunden ist, tritt nur auf bei ziemlich merklicher Kristallwachstumsgeschwindigkeit, und diese letztere wird durch Erhöhung der innern Reibung (z. B. in Zuckerlösungen) ausserordentlich herabgedrückt. Es muss hier ferner erwähnt werden, dass nicht bei jedem Stochern ein Funke auftritt, sondern anfangs häufiger, dann seltener und seltener, als ob auch die Punkte, deren Berührung leuchtet, immer an Zahl abnähmen.

Alle diese Tatsachen sprechen für die Richtigkeit der Erklärung, die ich in einer, zusammen mit Herrn P. Schorigin abgefassten Arbeit für die K. L. aufgestellt habe. Nach ihr rührt die K. L. nur her von einer T. L. (temporärer oder auch permanenter Art), die durch das Zusammenstossen und Aufeinanderfallen, Sichaneinanderreiben wachsender Kristalle, ferner durch das Zerreissen von Kristallkrusten oder Zerspringen von Kristallen durch rasche Temperaturänderung erregt wird und daher auch nur bei raschem Kristallwachstum oder rascher Abkühlung auftritt.

Nach dieser Zurückführung von K. L. auf T. L. erscheint es zweckmässig, die Phänomene der T. L. zu betrachten, um so mehr, als eine zusammenfassende Darstellung der hierhergehörigen Tatsachen meines Wissens noch nicht unternommen worden ist.

10. Die Tribolumineszenz.

Als T. L. bezeichnen wir die Eigenschaft mancher Stoffe, beim Berühren, Reiben, Zerdrücken, Zerbrechen aufzuleuchten.

Es wurde schon frühzeitig[1]) darauf hingewiesen, dass wir dabei das Zusammenwirken verschiedener Ursachen zu beachten haben.

Auszuscheiden wären vor allem die Fälle, wo die Reibung die Körper zum Glühen erhitzt, wo also Temperaturstrahlung in sichtbarem Betrag Lumineszenz bloss vortäuschen kann. Die eigentliche T. L. lässt sich zum Teil auf folgende Quellen zurückführen.

1. Thermolumineszenz infolge von Erwärmung durch Druck, Bruch oder Reibung, auch ohne vorherige Bestrahlung. Es wäre dies also eine Fluoreszenz.

2. Elektrolumineszenz. Sehr heisse Funken wären als (teilweise zum mindesten) reine Temperaturstrahlung in sichtbarem Betrag auszuscheiden. Die eigentliche Lumineszenz wäre zu scheiden in die Fälle:

a. Durch Reibung. Die einfache Reibungselektrizität, die sich hier

[1]) P. Heinrich, Die Phosphoreszenz der Körper. Nürnberg 1811—1820.

oft an Kristallecken usw. als Spitzenentladung zeigen wird. Hier wird also der Kristall im einen, das Reibzeug im andern Sinne elektrisch.

b. Durch Druck; piëzoelektrische Endladungen. Sie wird beim Zerbrechen hemimorpher Kristalle stattfinden, wenn sie normal zur Achse zerbrochen werden.

c. Durch Temperaturänderung; pyroelektrische Entladungen, entsprechend b.

Im Falle b. und c. liegt ein Faktor für die Lumineszenz noch in der Kristallgestalt.

d. Durch Potentialdifferenzen im natürlichen Kristall. Diese verschwinden mit der Zeit, weshalb ich diese Erscheinungen als temporäre Tribolumineszenz zusammengefasst habe[1]). Hier liegt ein Faktor in der Art der Entstehung des Kristalls.

3. Piëzolumineszenz. So möchte ich das Heinrichsche Kompressionslicht nennen, was bei rascher Kompression mancher Stoffe auftritt, nicht an bestimmte Temperatur, sondern nur an plötzlichen, starken Druck, Stoss geknüpft ist.

Untersuchung auf diese Ursachen wird in allen Fällen von T. L. erforderlich sein. Ob noch andere Faktoren mitwirken können und welche, bleibt vorläufig unentschieden.

Betrachten wir jetzt die schon bekannten Fälle von T. L. unter dem Gesichtspunkt der oben gegebenen Einteilung.

Mit Vorbedacht will ich absehen von den Ursachen, die an der T. L. von Uranylsalzen, von Uran selbst beteiligt sein können. Wo Radioaktivität in beträchtlichem Mass mitspricht, treten chemische Reaktionen von noch so rätselhafter Natur auf, dass hier Chemilumineszenz in ganz undefiniertem Mass sich superponieren kann.

Auf die Thermolumineszenz will ich hier nicht weiter eingehen.

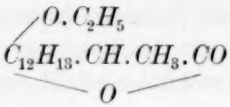
Auch diejenige sogen. T. L., die nachgewiesenermassen als einfache Spitzen- oder Funkenentladung ausserhalb von Kristallen bloss infolge von Reibung auftritt (die also teils reine Temperaturstrahlung, teils Elektrolumineszenz ist), kann uns hier nicht beschäftigen, denn sie ist ja keine spezifische Kristalleigenschaft.

T. L. bei Anwesenheit von piëzo- und pyroelektrischer Erregbarkeit der betreffenden Kristalle.

T. L. bei hemimorphen und hemiëdrischen Kristallen ist schon mehrfach beobachtet worden, so bei Äthylisodesmotroposantonin[2]):

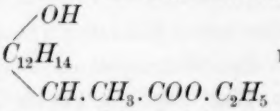
[1]) Trautz und Schorigin, loc. cit.

[2]) A. Andreocci, Gazz. chim. **25**, I, 452—568 (1895).



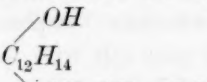
Dieser Stoff kristallisiert monoklin hemimorph, dreht rechts. F. P. 82°. T. L. gelb. Pyroelektrische Versuche[1]) zeigten, dass die Symmetrieachse polar ist mit dem analogen Pol rechts. Dispersion der optischen Achsen äusserst stark. Doppelbrechung negativ, stark.

r- und *l*-Santonigsäureäthylester F. P. 116—117° T. sehr hell, gelb-

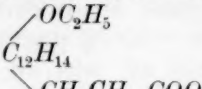


grün monoklin-hemimorph (nachgewiesen durch Ätzfiguren und Pyroelektrizität). Beim rechtsdrehenden Ester analoges Ende rechts, beim linksdrehenden links. Doppelbrechung positiv, stark.

Mit denselben Mitteln wurde auch bei der linksdrehenden mono-



klinen Desmotroposantonigsäure, , F. P. 175°, Hemimorphie nachgewiesen. T. L. gelbgrün. Mittels Ätzfiguren fand Brugnatelli bei *l*-Äthyldesmotroposantonigsäure,



(F. P. 127°. triklin) Hemiëdrie. T. L. sehr schön smaragdgrün. Der Forscher vermutete einen Zusammenhang zwischen der ausgeprägten Spaltbarkeit der t. l. Santoninderivate und ihrer Tribolumineszenz, umsomehr, als auch Saccharin gut spaltbar, und z. B. bei *r*- und *l*-Santonigsäureäthylester gerade dann besonders lebhaftes Leuchten zu bemerken sei, wenn die Kristalle normal zur Symmetrieachse zerbrochen werden. Brugnatelli macht sich aber selbst den Einwand, dass dem Phenacetin, einem vorzüglich spaltbaren Stoff, die T. L. fehlt, wogegen sie sich bei dem nicht spaltbaren Dichlormethylparatolylsulfon sehr deutlich zeigt.

Der erwähnte Versuch mit *r*- und *l*-Santonigsäureäthylester lässt ihn dann einen Zusammenhang mit der Polarität der Achse vermuten.

Bemerkenswert ist aber, dass auch eine ganze Anzahl anderer, nicht hemimorpher Santoninderivate t. l. sind, und dass andern, hemimorphen die T. L. fehlt.

---

[1]) L. Brugnatelli, Zeitschr. f. Krystallogr. **27**, 78—90 (89) (1897); siehe auch A. Andreocci, Atti d. R. Acc. dei Lincei (5a) **2**, 28 (1895).

Am Schluss dieses Abschnittes werden noch einige Stoffe angeführt werden, die ebenfalls hemimorph oder hemiëdrisch sind. Es sind das die Nummern 39, 45, 56, 66, 81, 156.

Temporäre Tribolumineszenz.

Schon Homberg hatte 1693 bemerkt, dass im Kristallwasser geschmolzenes Chlorcalcium einige Zeitlang nach dem Erstarren T. L. zeige. Es müsse das Salz aber ziemlich frisch erstarrt sein, und nicht jede Probe leuchte. Heinrich[1]) gibt an, dass heftigstes Glühen jede Fähigkeit zur T. L. zerstöre. Gleichfalls als vorübergehende T. L. kann die von Chininderivaten z. T. betrachtet werden. R. Böttger[2]) beobachtete das Leuchten von Chinin, schwefelsaurem Chinin oder schwefelsaurem Cinchonin beim Erhitzen der Kristalle auf Papier, auch noch 30—40 Sekunden nach Entfernung von der Heizquelle. Es begann am Rand der Kristalle, schritt nach der Mitte fort, dauerte oft einige Minuten. Andere Chininsalze oder organische Salzbasen gaben so kein Leuchten. Die T. L. des schwefelsauren Chinins hatte schon Calloud[3]) beobachtet, als er Kristalle des Salzes erhitzte. Dass es sich bei schwefelsaurem Cinchonin um T. L. handelt, und zwar um temporäre T. L., wies ich direkt dadurch nach, dass ich die Bewegung der Kristalle als unumgänglich nötig für die T. L. erkannte. Die Kristalle blättern sich auf, schieben sich durcheinander infolge der Formänderung und werden beim Aufblättern lebhaft elektrisch. Sind sie einmal ganz aufgeblättert, so ist die T. L. bis auf einen verschwindenden Rest verloren. In Kohlendioxyd zeigen sich dieselben Erscheinungen. Nach Homberg war der erste, der die temporäre T. L. mit Wissen beobachtete, W. J. Pope. Er erforschte sie am Saccharin[4]), $o\text{-}C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}\end{>}NH$, eingehender. Er fand, dass Kristalle, die durch Verdunsten der Lösung in Aceton erhalten worden waren, beim Zerbrechen helle, bläuliche Funken gaben, die in beliebiger Richtung im Kristall verliefen. Die Kristalle waren monoklin, rhomboederartig, holoedrisch, wie durch Ätzfiguren dargetan wurde. Es war weder Pyroelektrizität, noch — beim Bestäuben der Stümpfe eines pa-

[1]) Loc. cit.

[2]) Lieb. Ann. **33**, 342 (1840).

[3]) Répert. de pharm. **16**, 177.

[4]) Trans. Chem. Soc. **67**, 985—990 (1895). — Zeitschr. f. Krystallogr. **25**, 567 bis 571 (1896). — Nature **59**, 618—619 (1899); siehe auch W. Arnold, Zeitschr. für Krystallogr. **27**, 92 (1896).

rallel zu $a\{100\}$ zerbrochenen Kristalls mit Schwefel-Mennigegemisch — Piëzoelektrizität zu bemerken. Nicht alle Kristalle leuchteten. Unter 23 versagte einer. Die Funken waren selbst im ganz hellen Raum sichtbar, beim Zerbrechen zwischen den Fingern oder Glasstücken, beim Hacken mit einem Messer, beim Zersprengen durch Hitze, auch unter Wasser oder Aceton, ferner beim Gegeneinanderreiben. Durch Sublimation erhaltene, chemisch und optisch mit den erwähnten identische Kristalle gaben nie Funken. Die Fähigkeit zur T. L. verlor sich bei dem aus Aceton kristallisierten Saccharin in wenig Wochen fast vollständig. Pope schreibt[1]): . . . it would be of interest to ascertain whether the triboluminescence of cane sugar, hippuric acid and other substances is in any way characteristic of the freshly prepared crystals, and is dependent on the presence of traces of impurity. Der Zusammenhang zwischen K. L. und T. L. wurde von ihm mit Beziehung auf Bandrowskis[2]) Arbeit beurteilt, wie folgt:

There are, however, no grounds for attributing the phosphorescence of crushed crystals and that of crystallising solutions to the same cause and the two classes of phenomena are apparently quite distinct.

Im Gegensatz hierzu stehen die Erfahrungen von Trautz und Schorigin[3]), sowie von Guinchant[4]) und Gernez[5]), die sich dann hier anschliessen.

Im übrigen ist meines Wissens auf dem Gebiet der temporären T. L. noch keine andere Untersuchung gemacht worden.

Die Piëzolumineszenz ist ebenfalls wenig bearbeitet. Zu berichten ist hier nur über einige Versuche von Heinrich[6]). Ein grosser Teil seiner als Kompressionslicht beschriebenen Beobachtungen ist wohl z. T. mindestens elektrischer Natur, so das Windbüchsenlicht[7]), das Luftpumpenlicht[8]) oder einfache Glühphänomene, so die Erscheinungen im Kompressionsfeuerzeug[9]). Heinrich fand, dass Flüssigkeiten bei rascher Kompression, also durch Stoss, leuchten, z. B. Wasser (gelb-

[1]) Nature, loc. cit.
[2]) Diese Zeitschr., loc. cit.
[3]) Zeitschr. für wissensch. Photogr., loc. cit.
[4]) Compt. rend., loc. cit.
[5]) Compt. rend., loc. cit.
[6]) Loc. cit.
[7]) Heinrich, loc. cit. — L. Gmelin, Handbuch der Chemie **1**.
[8]) Heinrich, loc. cit. — Gmelin, loc. cit.
[9]) Heinrich, loc. cit. — Gmelin, loc. cit. — Ferner Newall, On luminosity attending the compression of certain rarefied gases. Cambr. Proc. **9**, 295—302 (1896).

lich), Salzlösungen, Alkohol, Fette und ätherische Öle, Essig. Der Schimmer dauert nur so lange, als der Stoss, wächst mit seiner Stärke, bleibt aus, wenn der Kolben des Kompressionsapparats nicht dicht schliesst. Der Versuch glückt wiederholt mit derselben Probe. Die Farbe des Lichts wechselt mit der Flüssigkeit und der Stossstärke, tritt nicht auf zwischen Kolben und Glaswand, ist also wohl nicht von dessen Reibung abhängig, hängt aber vielleicht mit der elastischen Dehnung der Glaswand zusammen. Die Versuche Heinrichs, feste Körper zu komprimieren, lassen manche andere Deutung zu, seien daher hier unterdrückt.

Es erübrigt noch zu berichten über Untersuchungen über T. L. ganz im allgemeinen und über den Zusammenhang der T. L. mit der chemischen Konstitution.

T. L. tritt nie bei Stoffen auf, die gute Leiter von Wärme oder Elektrizität sind, ist meistens merklich abhängig von dem Medium, in dem sich der tribolumineszente Stoff befindet. Diese Umstände sprechen für elektrostatische Zusammenhänge.

Die Intensität der T. L. ist nach Tschugaeff[1]) nur selten sehr gering. Doch scheinen mir bei diesem Befund subjektive Fehlerquellen vorzuliegen. Das Spektrum von T. L. ist, wo untersucht, kontinuierlich befunden worden[2]). Bei Zucker geht es nach dem brechbareren Ende zu bis etwa zur Linie F[3]), ist unabhängig vom umgebenden Medium, falls dies ein Gas ist[4]), unverändert in Alkohol, verstärkt in Wasser[5]), erscheint dem Auge bläulich. Andere Stoffe gaben anders gefärbte T. L.[6]). Die T. L. amorpher Stoffe, die von Gläsern usw. scheint ausschliesslich einfach elektrisches Reibungslicht oder aber Licht von losgetrennten glühenden Stoffteilchen zu sein, doch ist diese Frage noch nicht entschieden.

Bemerkenswert ist, dass die T. L. kristallisierter Stoffe von Verunreinigungen im allgemeinen nur sehr wenig beeinflusst zu werden scheint, wogegen amorphe Stoffe oder mikrokristalline Schmelzen sehr solchem Einfluss unterliegen. Dies macht wahrscheinlich, dass es sich im letztern Fall — mindestens oft — um eine Wärmewirkung beim Reiben handelt, durch die die Photolumineszenz des betreffenden Stoffs aufflammt.

Intensive T. L. ist im allgemeinen häufiger bei kristallisierten Stoffen. Wie sich bei Deformation von Kristallen oft Nachwirkungen zeigen, indem der Kristall noch längere Zeit nach Verschwinden der deformieren-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1820—1825 (1901).
[2]) Trautz und Schorigin, loc. cit.
[3]) J. Burke, Nature **58**, 533 (1898). [4]) Burke, loc. cit.
[5]) Th. Steel, Nature **59**, 295—296 (1899). [6]) Siehe unten.

den Ursache seiner ursprünglichen Gestalt sich annähert, ebenso gibt es auch Nachwirkungen bei der T. L. Hier leuchten dann die Stoffe nach Verschwinden der reibenden oder drückenden Einflüsse noch einige Zeit, z. B. Acetanilid, Sulfanilsäure, valeriansaures Chinin[1]). Inwieweit hier elastische und Lumineszenznachwirkung verknüpft sind, muss erst die Untersuchung lehren. Für die Existenz solchen Zusammenhangs mit den Orientierungskräften im Kristall sprechen auch optische Gesetzmässigkeiten, die zwischen T. L. und optischem Drehungsvermögen vor allem von A. Andreocci[2]) beobachtet wurden. Er fand:

1. Optische Antipoden zeigen entweder beide Tribolumineszenz, oder sie fehlt beiden.

l-Santonige Säure	F. P. 180°	schwache	Tribolumineszenz
r- „ „	180°	„	„
l-Santonigsäureäthylester	116°	starke	„
r- „	116°	„	„
l-Äthyldesmotroposantonin	82°	„	„
r- „	82°	„	„
l-Acetyldesmotroposantonin	154°	keine	„
r- „	154°	„	„

Hierzu fügt Tschugaeff[3]) die Bemerkung, dass auch *r*- und *l*-Kampferoxim und *r*- und *l*-H_2S-Carvon jeweils beide tribolumineszieren.

2. Kristalle von Racemverbindungen sind nicht tribolumineszent[4]), auch wenn ihre Komponenten T. L. aufweisen.

Racem.	santonige Säure	F. P. 153°	
„	Santonigsäureäthylester	125°	nicht t. l.
„	Desmotroposantonin	198°	nicht t. l.
„	Äthyldesmotroposantonin	106°	nicht t. l.
„	Acetyldesmotroposantonin	146°	nicht t. l.

Tschugaeff[5]) fügt hinzu:

Racem.	Kampferoxim	nicht t. l.
„	H_2S-Carvon	nicht t. l.
„	Weinsäure	nicht t. l.
„	saur. Kaliumtartrat	nicht t. l.
„	Äpfelsäure	nicht t. l.
„	Mandelsäurechloralid	nicht t. l.

[1]) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, loc. cit.
[2]) Gazz. chim. **29**, I, 516—519 (1899).
[3]) Loc. cit. [4]) Andreocci, loc. cit. [5]) loc. cit.

Wogegen:

r-Weinsäure
r-saur. Kaliumtartrat
l-Äpfelsäure
l-Mandelsäurechloralid
} t. l.

3. Aktive, optische Isomere, die Nichtantipoden sind, verhalten sich hinsichtlich ihrer Eigenschaft, T. L. zu zeigen oder nicht, nicht gleich[1]).

r-Desmotroposantonin	F. P. 260°	keine Tribolumineszenz
r- „	189°	mässige „
l- „	194°	starke „
r-Äthyldesmotroposantonin	169°	keine „
l- „	82°	starke „
r-Acetyldesmotroposantonin	156°	starke „
l- „	154°	keine „
l-Desmotroposantonige Säure	176°	starke „
r-Santonige Säure	180°	schwache „
l-Äthyldesmotroposantonige Säure	127°	starke „
r-Äthylsantonige Säure	120°	keine „

4. Aktive Doppelverbindungen aus Nichtantipoden können tribolumineszent sein.

Z. B. die Doppelverbindung *l*-Acetyldesmotroposantonin (F. P. 142°) ist t. l., wiewohl schwächer, als ihre *r*-drehende Komponente.

Auffallend ist, wie schon Andreocci hervorhebt, dass alle stark tribolumineszenten Santoninderivate ziemlich ausgeprägt die Erscheinungen von Unterkühlung und Übersättigung zeigen und (?) leichten Übergang von amorpher (glasiger oder weicher) Form in Kristalle. Letzteres entspräche grosser Kristallisationsgeschwindigkeit. Danach wären diese Fälle von T. L. vielleicht grossenteils auf temporäre T. L. zurückführbar. Versuche habe ich darüber jedoch nicht anstellen können, da mir die Präparate nicht zugänglich waren.

1904 wies Tschugaeff[2]) nach, dass oft bei Isomeren das eine T. L. zeige, nicht aber das andere; und ferner, dass ganz trockenes, aus Äther kristallisiertes Uranylnitrat nicht t. l. sei.

Die Ergebnisse der Untersuchung von Trautz und Schorigin[3]) sind schon angeführt worden.

---

[1]) Andreocci, loc. cit.

[2]) Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **36**, 1245—1253 (1904) (war mir im Original nicht zugänglich). — Abstr. Journ. Chem. Soc. March. 1905, 132.

[3]) loc. cit.

Man hat versucht, alle Phänomene der eigentlichen, an die Kristallgestalt gebundenen T. L. auf folgende Ursachen zurückzuführen:

1. Piëzo-, bzw. Pyroelektrizität. Hier wurde angenommen, dass alle t. l. Kristalle polare Achsen besässen, hemimorph oder hemiëdrisch seien. Dass dies nicht auf alle Fälle zutrifft, haben wir oben gesehen.

2. Umwandlung von Modifikationen ineinander (durch Druck). Es entstehe bei perm. T. L. durch das Zerdrücken eine kleine Menge einer andern Modifikation (E. Wiedemann), die sich dann unter Ausdehnung von selbst wieder in die ursprüngliche Form umwandle, wobei die Reibung Leuchten erzeuge auf elektrischem Weg.

Bei der ausserordentlichen Häufigkeit der Polymorphie hat diese Annahme manches für sich. Sie wäre auch so modifizierbar, dass die temporär t. l. Kristalle bei gewöhnlicher Temperatur schon pseudomorph und daher von innern Spannungen erfüllt seien, die bei der leisesten Berührung zur Auslösung gelangten.

Doch ist auch diese Annahme unzureichend. Der temporäre Charakter der Erscheinungen würde wohl wiedergegeben, doch blieben die folgenden Tatsachen unerklärt.

a. Inaktivierte, temporär tribolumineszent gewesene Kristalle in völlig unverletztem (wie die optische Prüfung im polarisierten Licht ergibt), nicht oder nur von wenigen Rissen durchzogenem Zustand, leuchten durchaus nicht, wenn noch so heftig zerdrückt (As_2O_3, $NaBrO_3$, Saccharin).

b. Bei der Inaktivierung, durch Erwärmen oder wiederholtes Kratzen mit dem Glasfaden oder durch die Zeit entstehen in manchen Kristallen überhaupt nur sehr wenig oder gar keine sichtbaren Risse [As_2O_3, Saccharin, $Sr(BrO_3)_2H_2O$, $Ba(BrO_3)_2H_2O$, $Ba(ClO_3)_2H_2O$].

c. Oft ist primäre Existenz einer andern Modifikation nicht nachweisbar.

b. und c. sind keine zureichenden Gegengründe, wohl aber a.

Auch bleibt daher der Einfluss der Entstehungsweise der Kristalle bei der Modifikationshypothese, wenigstens auf temporäre T. L. bezogen, unberücksichtigt.

Es wäre zwar denkbar, dass der Einfluss raschen Kristallwachstums, vorhandener Übersättigung und auch der Einfluss des Lösungsmittels ausschliesslich dahin wirkt, dass zuerst Kristalle der instabilen Modifikation sich abscheiden, doch wäre damit ja der Gegengrund a. nicht behoben.

Man könnte nun, um a. zu beseitigen, die Annahme machen, dass nur die instabile Modifikation tribolumineszierе und so das Temporäre

der Erscheinung zu interpretieren versuchen. Diese Auffassung scheitert jedoch an der Tatsache, dass u. a. die stark t. l. Kristalle von As_2O_3 genau die optischen Eigenschaften und die Dichte der inaktivierten besitzen, wäre auch nur eine Zurückschiebung auf die Frage: Was ist die T. L. der instabilen Modifikation?

Im besondern kann ich die Angaben Guinchants[1]), dass As_2O_3 bei der Inaktivierung in kleine Oktaeder zerfalle, absolut nicht bestätigen. As_2O_3 scheidet sich von vornherein in glänzenden Oktaedern bis zu 2 mm Grösse ab, deren optische Eigenschaften direkt nach der Kristallisation untersucht wurden. Prof. Osann, der die Güte hatte, meine Beobachtungen zu wiederholen, und dem ich hierfür auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage, fand genau dasselbe wie ich. Die Kristalle von As_2O_3 waren völlig isotrop und änderten ihre Eigenschaften durchaus nicht, selbst beim Erhitzen bis zur beginnenden Entstehung von Ätzfiguren (bei der Verdampfung). Es treten durchaus keine Trübungen im Kristall auf, sondern es bleibt bei den wenigen Rissen. Hierdurch wird schon die, übrigens sehr alte Annahme einer plötzlichen Umwandlung en bloc in andere Modifikation recht zweifelhaft.

Bei Saccharin hat die sehr sorgfältige Untersuchung von Pope gezeigt, dass weder Hemimorphie oder Hemiëdrie, noch Polymorphie zur Erklärung der T. L. beigezogen werden kann.

Die bisher bekannten Fälle von temporärer T. L. lassen noch die folgenden drei Betrachtungsweisen zu:

1. Stetiger Übergang in eine Form von anderm Symmetriegrad.
2. Übersättigungsphänomen.
3. Feste Lösung.

Betrachten wir die erste Auffassung. Es sind in der Kristallographie Fälle bekannt, wo in höherer Temperatur ein höherer Symmetriegrad den Kristallen ein und desselben Stoffes eignet, als in niederer. Beim Sinken der Temperatur ändern sich die Winkel der Symmetrieebenen stetig. Es ist denkbar, dass so orientierte Spannungen entstehen. Im Anschluss hieran können sich Potentialdifferenzen ausbilden, die schliesslich zu Entladungen im Kristall führen können. Die Tatsache der Auslösbarkeit der T. L. durch geringen Reiz wird hierdurch dargestellt, doch bleibt nicht recht verständlich, warum bei künstlicher Deformation, wo doch wieder Spannungen entstehen müssen, keine T. L. mehr auftritt.

---

[1]) Loc. cit.

Letztere Schwierigkeit entfällt bei Auffassung als Übersättigungsphänomen, bez. Verzögerungserscheinung. Tribolumineszente Substanzen zeigen die Phänomene der Übersättigung in Lösungen, der Unterkühlung in Schmelzen in auffallend hohem Grad[1]). Diese Eigenschaft besitzen alle die Stoffe, die ich untersuchte.

Wesentlich für die temporäre T. L. ist, dass die Funken nur im Kristall auftreten und nicht durchschlagen, sondern nur bis ins Innere des Kristalls gehen. Dementsprechend verlaufen die Risse, die hierbei im Kristall entstehen, oft geradezu radial, wie ich z. B. an sehr frischen As_2O_3-Präparaten sehr wohl sehen konnte. Ferner kommt temporäre T. L. nur bei solchen Kristallen vor, die in übersättigten Zonen entstanden, in Zonen, in denen grosse Temperaturgefälle waren, also an der Wand von Gefässen, deren Inhalt nicht gerührt wurde[2]). Ferner sind die Brechungskoeffizienten derartiger isotroper Kristalle nicht ganz scharf zu bestimmen mit dem Refraktometer. Dies spricht für die Möglichkeit einer Differenz zwischen Brechungsvermögen des innern und äussern Teils des Kristalls. Damit wäre die Auffassung vereinbar, dass das Innere des Kristalls, entsprechend der grössern Löslichkeit kleiner Kristalle sich in Berührung mit weit konzentrierterer Lösung im Gleichgewicht befand, als das Äussere, und dass das Gleichgewicht zwischen den Schichten des festen Kristalls selbst, wegen der Langsamkeit der Einstellung von Gleichgewichten zwischen festen Stoffen, dem Wachstum neuer Schichten nicht nachkommt. Also wäre eine Differenz zwischen dem Innern und dem Äussern des Kristalls, eine Differenz, die mit Erhöhung der Temperatur sehr rasch verschwindet, ferner mit der Zeit und mit dem Zerreiben des Kristalls. Dem vergleichbar wäre auch die Möglichkeit höherer elektrolytischer Dissociation im einen, tieferer im andern Teil des Kristalls, also einer Annahme ungleich verteilter Ionen, die sich erst mit der Zeit gleich verteilen und dabei wohl auch z. T. noch vereinigen, entsprechend den an Gasen von Gunckell[3]) beobachteten Erscheinungen. Durch die ungleiche Verteilung müssten Potentialdifferenzen entstehen können. An eine Messung der Dielektrizitätskonstanten der Kristalle ist leider nicht zu denken, da die zu erwartenden Differenzen in die Fehlergrenzen fielen.

Analog dieser Ionenhypothese wäre noch die Möglichkeit denkbar, dass in manchen t. l. Kristallen feste Lösungen vorliegen können, in denen ein Konzentrationsgefälle bestände. Z. B. K_2SO_4 und $KHSO_4$ in

[1]) Andreocci, Gazz. chim. 1899, loc. cit.

[2]) Vgl. Saccharin, S. 21 o.

[3]) Inaug.-Dissertation, Marburg 1905.

einem Kristall, wobei das Innere andere Zusammensetzung hätte, als das Äussere. Die gelösten Mengen brauchen ja nur sehr klein zu sein, unter analytischer Nachweisbarkeit[1]). Hierdurch könnten ebenfalls Spannungen entstehen.

Diejenigen t. l. Substanzen, auf die die Ionenhypothese zuträfe, wären dann als solche aufzufassen, bei denen in der nächsten Nähe des Sättigungsgehalts ihrer betreffenden Lösungen starker Abfall der elektrolytischen Dissociation einträte.

Diese Hinweise sollen keine Theorie der Erscheinungen darstellen. Hierzu besitzen wir noch viel zu wenig experimentelle Kenntnisse auf diesem Gebiet. Sie sollen aber aufmerksam machen auf manche Variable, deren Existenz bei den in Rede stehenden Tatsachen noch nicht ausreichend gewürdigt worden ist; und auch darauf, dass unter der Bezeichnung T. L. Dinge zusammengefasst sind, die aus ganz verschiedenen Ursachen entstehen.

Weitere Ergebnisse auf dem Gebiet der T. L., die mit Hilfe der angeführten Überlegungen gewonnen wurden, werden demnächst veröffentlicht werden.

In Rücksicht auf die angedeuteten verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten der T. L. sollen im folgenden kurz bei den betreffenden Stoffen Existenzbedingungen und Art ihrer Modifikationen erwähnt werden. Ich beabsichtige, die Bebauung des reizvollen Gebiets hierdurch etwas zu erleichtern.

Es folgt nun eine systematische Zusammenstellung aller bis jetzt auf T. L. geprüften Substanzen, bei welcher Gelegenheit auch meine eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiete eingefügt werden. Alle Stoffe, bei denen keine Literatur zitiert ist, wurden von mir auf T. L. geprüft.

Da die T. L. vor allem bei grossen, frischen Kristallen gut bemerkbar ist, so wird der betr. Substanz stets ein Vermerk beigegeben werden, in welcher Form ich sie geprüft habe T. l.-Substanzen sind gesperrt gedruckt.

I. Anorganische Stoffe.

1. Jod, Kristalle. —.
2. Jodsäure, feinkrist. —.
3. Schwefel, gegossen. —.

[1]) Vgl. die geringen Spuren von Schwermetallsulfiden, die die Erdalkalisulfide zum Leuchten bringen. In den Chloraten könnten Spuren von Chloriden, in den Bromaten von Bromiden, im As_2O_3 $AsCl_3$ usw. vorhanden sein in verschiedenen Schichten des Kristalls.

4. Selen, metallisch, gegossen. —.
5. Nitrosylschwefelsäure, feinkrist. —.
6. Phosphor, weiss, in Stangen. —.
7. Phosphor, rot. —.
8. Phosphorpentachlorid, feinkrist. —.
9. Phosphorpentabromid, feinkrist. —.
10. Phosphorpentoxyd, schwache grünliche T. L., aber nur bei starkem Druck und raschem Reiben, also wohl Thermo-L., da bekanntlich bei schwachem Erhitzen grünlich leuchtend.
11. Phosphorige Säure, 1—3 cm Kristalle. —.
12. *o*-Phosphorsäure, $^1/_2$—1 cm Kristalle. —.
13. *m*-Phosphorsäure, in Stangen. —.
14. Arsen, metallisch, krist. —.
15. Arsentribromid, krist., geschmolzen. —.
16. Arsentrioxyd, glasig, 2—3 cm-Stücke. —.
17. Arsentrioxyd, rhombisch aus K_3AsO_3-Lösung erhalten; krist. —.
18. Arsentrioxyd, regulär. Aus *HCl*, *HBr*, H_2SO_4 kristallisiert, zeigt K. L., gibt schon bei leichter Berührung sehr helle, bläulich violette, temporäre T. L. unter Luft, Wasser, gesättigter Lösung[1]), Alkohol, Äther, Benzol, Aceton. Dauer bei gewöhnlicher Temperatur ca. 3 Tage. Die nach der Vorschrift von Trautz und Schorigin bereiteten Kristalle sind, wenn mit ganz weichem Gegenstand aus der Lösung genommen, im polarisierten Licht fast wasserklar; meist sind ein bis zwei sehr dünne, scharf begrenzte Risse darin vorhanden, die beim Drehen der Nikols scharf hervortreten und von aussen ins Innere des Kristalls verlaufen. Lässt man den Kristall mehrere Tage auf dem Objektträger liegen, so vermehren sich die Risse nicht, wohl aber verliert der Kristall die T. L. Wenn man ihn im t. l. Zustand untersucht, so erweist er sich als völlig isotrop; erhitzt man ihn dann, so ändert er seine optischen Eigenschaften garnicht, selbst wenn man ihn bis zum Erscheinen von Ätzfiguren (durch Verdampfung) erhitzt. Nimmt man die Erwärmung langsam vor, so treten auch keine weitern Sprünge auf. So ist auch bei raschem Erhitzen von t. l. Arsentrioxyd kein Leuchten zu bemerken. Kratzt man aber das t. l. Arsentrioxyd mit einem Glasfaden, dann treten Funken auf, die den Kristall durchzucken und Sprünge (Funkenwege) zurücklassen, die mit dem Polarisationsmikroskop bequem zu verfolgen sind. Durchgehende Trübung der Kristalle wurde nie bemerkt. Entstanden die Kristalle in einer Lösung, die innerhalb 4 Stunden von 100 auf 20° abgekühlt und dabei fortwährend gerührt wurde, wobei sie sich in einem Luftbad befand, so trat weder bei der Kristallisation selbst, noch beim nachherigen Reiben der Kristalle Licht auf. Dieses war vielmehr am stärksten, wenn man in Zimmertemperatur bis zur Bildung von ca. $^1/_2$—1 mm grossen Kristallen erkalten liess und dann

---

[1]) Rose, loc. cit; Trautz und Schorigin, loc. cit.; Guinchant, loc. cit.; Gernez, loc. cit. — Modifikationen von As_2O_3: Groth, Physik. Kristallogr. 1905, 370. 536. — O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 217. 591 (1888). Monoklines As_2O_3 (früher für rhombisch gehalten): Des Cloizeaux, Compt. rend. **105**, 95 (1887). — Kühn, Pharm. Centralblatt 1852, 955. — Pasteur, Compt. rend. **24**, 474. — Groth, Vierteljahrsschrift für Pharm. **18**, 560. — Troost und Hautefeuille, Compt. rend. **69**, 48. — A. Schmidt, Zeitschr. f. Krystallogr. **14**, 575 (1888).

das Gefäss in Eiswasser stellte. Dann zeigte sich im Gefäss ein wahrer Funkenregen, indem die Kristalle durch die rasche Abkühlung losgesprengt wurden und aufeinander fielen. Je grösser die Differenz zwischen Innen- und Aussentemperatur war, und je weniger Strömung stattfand, desto heller t. l. Kristalle konnten trocken erhalten werden. Feinreiben brachte die T. L. fast zum Verschwinden.

Diese Erfahrungen beweisen folgendes:

1. Plötzliche Umwandlung der monoklinen in die reguläre Modifikation findet (bei Anwendung des Rezepts von Trautz und Schorigin wenigstens) nicht statt. Sonst dürfte höchstens ein Haufwerk kleiner Oktaeder entstehen[1]).

2. Mechanische Spannungen in den Kristallen sind nur derart möglich, dass die Kristalle doch isotrop sind, d. h. die Kristalle können nur, wenn überhaupt, entweder

das Bestreben, sich auszudehnen

oder das Bestreben, sich zusammenzuziehen

haben. In jedem andern Fall müssten sie doppelbrechend sein, und das sind sie nicht.

3. Die Kristalle sind schon reguläre Modifikation, selbst wenn sie noch sehr t. l. sind, sonst müssten sie doppelbrechend sein.

1. und 2. liesse sich durch die ad hoc gemachten Annahmen zusammenfassen, dass primär zwar monoklines Arsentrioxyd entstehe, dass dieses aber (z. B. in monoklinen Pyramiden entstanden) in die reguläre Form übergehe, wobei der Übergang so langsam, die Plastizität von As_2O_3 so gross sei, dass keine Risse entstehen, dass aber die abnorme Dichte (4·15 für monoklin) zum mindesten teilweise einige Zeit bestehen bleibe(?). Es wäre dann bei Übergang in die Form von 3·84 spez. Gew. ein radiales Aufreissen der Kristalle schliesslich denkbar, ebenso, wie ein langsamer Ausdehnungsprozess, der mit der Zeit die Spannungen zwischen dem Innern und Äussern des Kristalls ausgleicht. Diese Spannung würde eine Verschiedenheit der Dichte des Kristalls innen und aussen und damit einen „Gang" des Brechungsindex von innen nach aussen bedingen, ist aber mit der Konstanz des spezifischen Gewichts[2]) nicht zu vereinigen, wie auch mit der temp. T. L. des gepulverten As_2O_3. Die Modifikationshypothese erscheint also hier sehr bedenklich. Die Ionenhypothese dagegen könnte die bisher gefundenen Fakta widerspruchslos darstellen (bzw. feste Lösungshypothese).

19. Arsensäure, feinkrist. —.
20. Arsentrisulfid, gefällt. —.
21. Antimon, geschmolzen. —.
22. Antimontrichlorid, 2—3 cm Krist. —.
23. Antimontrijodid, geschmolzen. —.
24. Antimonoxychlorid, gefällt. —.
25. Antimonpentasulfid, gefällt. —.
26. Wismut, geschmolzen. —.

---

[1]) Siehe Guinchant, loc. cit. Mir ist es nicht gelungen, die primäre Bildung der monoklinen Modifikation und ihre (zudem noch unter Leuchten verlaufende?) Umwandlung in die regulären Oktaeder zu beobachten. Freilich stand mir auch nur ein ganz einfaches Polarisationsmikroskop zu Gebote.

[2]) Siehe Trautz und Schorigin, loc. cit.

27. Wismuttrichlorid, $^1/_2$—1 cm Kristalle. —.
28. Wismutoxychlorid, gefällt. —.
29. Wismutoxyd, pulverisiert. —.
30. Wismutoxydhydrat, gefällt. —.
31. Wismutnitrat ($5H_2O$), $^1/_2$—5 cm Kristalle. —.
32. Wismutsubnitrat, gefällt. —.
33. Wismutcarbonat, gefällt. —.
34. Bor, metallisches, etwas t. l., wohl Funken (Glühen). —.
35. Borsäure, Blättchen. —.
36. Bortrioxyd, glasig. —.
37. Silicium, metallisches Pulver. —.
38. { Siliciumdioxyd, gefällt, geglüht. —.
    { Siliciumdioxyd, gefällt, frisch. —.
39. Kaliumchlorid[1]), 2—5 mm Kristalle, alt, —; geschmolzen t. l. Zeigt K L.
40. Kaliumbromid[2]), 1—3 cm Kristalle, alt, —; geschmolzen t. l. Zeigt K. L.
41. Kaliumjodid[3]), 1—3 cm Kristalle, alt, —; geschmolzen t. l. Zeigt K. L.
42. Kaliumfluorid, feinkrist. —.
43. Kaliumchlorat, Blättchen. —.
44. Kaliumperchlorat, 3—5 mm Kristalle. —.
45. Kaliumbromat[4]), 1—2 mm Kristalle, gut t. l. in Luft, nicht unter gesättigter Lösung, Wasser, Toluol. Schwach nachleuchtend.
46. Kaliumjodat, feinkrist. —, 1—2 mm Kristalle. —.
47. Kaliumperjodat, feinkrist. —.
48. Kaliumhydroxyd, in Stangen. —.
49. Kaliumsulfid, geschmolzen. —.
50. Kaliummetabisulfit, $^1/_2$—3 cm Kristalle oder pulverisiert. —.
51. Kaliumsulfat, hell t. l.[5]). Zeigt K. L. aus Lösung von 1 K_2SO_4 : 1-2 $KHSO_4$. kristallisiert, temporär und permanent t. l.[6]).

---

[1]) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54**, 604—625 (1895). Kristallform: Regulär-gyroëdrisch-hemiëdrisch: Groth, Physik. Kristallogr. 1905, 523.

[2]) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, loc. cit. Kristallform: Regulär, zeigt Zirkularpolarisation: Marbach, G. 1855, 145. — Topsoe und Christiansen, Ann. Ch. (5) **1**, 5.

[3]) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, loc. cit. Kristallform: Regulär. Topsoe und Christiansen, Ann. Ch. (5) **1**, 5; siehe auch Waringtон, Soc. **5**, 136; Journ. 1852, 358.

[4]) Kristallform: Hexagonal-rhomboedrisch-hemimorph: Marignac, Ann. Min. (5) **12**, 60; Journ. 1857, 126. — Marbach, Pogg. Ann. **94**, 412; Journ. 1855, 144. — Rammelsberg, Handbuch der kristall. Chemie 1855, 143. — H. Traube, Zeitschrift f. Krystallogr. **23**, 576. — Chem. Centralblatt 1894 II, 1032; 1895, II, 709.

[5]) Schönwald, loc. cit. Kristallform: über 600—650° hexagonal-rhomboedrisch, unter 600—650° rhombisch. Tutton, Zeitschr. f. Krystallogr. **24**, 1. — Mitscherlich, Pogg. Ann. **18**, 169 (1830); **58**, 468. — Retgers, Diese Zeitschr. **8**, 40 (1891). — Mallard, Bull. soc. minér. de France **5**, 219 (1882); Journ. Phys. Chim. **2**, 201 (1883). — O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 171 (1880). — Groth, Physik. Kristallogr. 1905, 406.

[6]) Trautz und Schorigin, loc. cit.

52. Saures Kaliumsulfat, geschmolzen, frisch oder alt. —.
Saures Kaliumsulfat, Kristalle $^1/_2$—1 cm. —.
53. Kaliumpersulfat, 3—8 mm Kristalle. —.
54. Kaliumamid, in Stücken, kristallin. —.
55. Kaliumnitrit, geschmolzen. —.
56. Kaliumnitrat[1]), feinkrist. alt. —.
Kaliumnitrat, 0·3—2 cm Kristalle. —.
Kaliumnitrat, geschmolzen, frisch temporär t. l., zwischen 50 und 100° sehr hell t. l., kalt oder alt nicht mehr t. l. Zeigt K. L.
57. Kaliumphosphat, K_3PO_4, 1—5 mm Krist. —.
58. Kaliumstibiat, $KSbO_3$, feinkrist. —.
59. Kaliumcarbonat. —.
60. Kaliumbicarbonat, $KHCO_3$[2]), 3—15 mm Kristalle, hell t. l.
61. Kaliumpercarbonat. —.

62. Natriumchlorid[3]), 2—3 mm Kristalle. —.
„ geschmolzen, alt, sehr hell T. L. Zeigt K. L.
63. Natriumbromid, 2—3 mm Kristalle, feucht. —.
64. Natriumfluorid, feinkrist., temporär und permanent t. l.[4]). Zeigt K. L.
„ 1 Jahr alt, nicht mehr t. l. —.
65. Natriumchlorat, 3—20 mm Kristalle. —.
66. Natriumbromat, temporäre T. L., einige Wochen dauernd[5]). Zeigt K. L.
67. Natriumjodat, feinkrist. —.
68. Natriumsuperoxyd, pulverisiert. —.
69. Natriumhydroxyd, geschmolzen, frisch oder alt. —.
70. Natriumsulfid, geschmolzen, schwach t. l. (alt).
71. Natriumhydrosulfit, feinkrist., alt, gut t. l.
72. Natriumsulfit[6]) ($Na_2SO_3.5H_2O$), 2—3 cm Kristalle, schwach t. l.
73. Natriumpyrosulfit, pulverisiert. —.
74. Natriumthiosulfat, 3—8 mm Kristalle. —.

---

[1]) Kristallform: Hexagonal-rhomboedrisch (stabil) über 125—130° Darunter rhombisch-holoedrisch (stabil). Groth, Physik. Kristall. 1905, 402 und 479. — O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 161 (1888). — Frankenheim, Pogg. Ann. **40**, 447 (1837); **92**, 354 (1854). — Bellati und Romanese, Atti Ist. Ven. (6) 1885.

[2]) Kristallform: Monoklin. Über rhombische Form siehe Frankenheim, Pogg. Ann. **93**, 20. 1854.

[3]) E. Wiedemann und S. C. Schmidt, loc. cit. Kristallform: Regulär-holoedrisch. Siehe Groth, Physik. Kristall. 1905. 537.

[4]) Trautz und Schorigin, loc. cit. Kristallform: Regulär.

[5]) Trautz und Schorigin, loc. cit. Kristallform: Regulär-tetartoedrisch. Optisch-aktiv. Siehe Groth, Physik. Kristall. 1905, 519. — Marbach, Pogg. Ann. **91**, 482 (1854); **94**, 412 (1855); **99**, 451 (1856). — Rammelsberg, Pogg. Ann. **90**, 15 (1853). — Ferner: Hexagonal-rhomboedrisch siehe Mallard, Bull. Soc. Min. de Fr. **7**, 352 (1884).

[6]) Kristallform: Monoklin. Rammelsberg, Pogg. Ann. **67**, 246; **94**, 507. — Röhrig, Journ. f. prakt. Chemie **145**, 222. — Marignac, Ann. Min. (5) **12**, 30; Journ. 1857, 118.

75. Natriumsulfat, wasserfrei, pulverisiert. —.
76. Natriumsulfat, $10H_2O$, 3—18 mm Kristalle. —.
77. Saures Natriumsulfat, 5—10 mm Kristalle, feucht. —.
78. Natriumpersulfat, feinkrist. —.
79. Kaliumnatriumsulfat[1]), $2K_2SO_4\,Na_2SO_4$, nach Bandrowski bereitet, temporär und permanent t. l. Zeigt K. L.
80. Natriumamid, geschmolzen. —.
81. Natriumnitrit[2]), feinkrist. und geschmolzen, hell t. l.
82. Natriumnitrat, 4—6 mm Kristalle. —.
83. Mononatriumphosphat, feinkrist. —.
84. Dinatriumphosphat, 1—4 mm Kristalle. —.
85. Trinatriumphosphat, feinkrist. —.
86. Natriumpyrophosphat, 3—8 mm Kristalle. —.
87. Natriummetaphosphat, geschmolzen. —.
88. Natriumarseniat, grobes Pulver. —.
89. Natriumpyroborat[3]), 2—3 cm Kristalle, wasserhaltig, schwach t. l.
90. „ , entwässert, pulverisiert. —.
91. Natriumsilikat (Natronwasserglas„kristalle“[4])), 2—4 cm Stücke. —.
92. Natriumcarbonat, entwässert, pulverisiert. —.
93. „ ($10H_2O$), 3—4 cm Kristalle. —.
94. Natriumbicarbonat[4]), 2—3 mm Kristalle, recht deutlich t. l.

95. Ammoniumchlorid, feinkrist. —.
„ , sublim. —.
96. Ammoniumfluorid[5]), t. l.
97. Ammoniumperchlorat, feinkrist. —.
98. Ammoniumsulfat, 1 mm Nadeln. —.
99. Ammoniumpersulfat, feinkrist., knistert. —.
100. Ammoniumnitrit, feinkrist. —.
101. Ammoniumnitrat, feinkrist. —.
102. Ammoniumphosphat, 2—7 mm Kristalle, $(NH_4)_3PO_4.3H_2O$. —.
103. Natriumammoniumphosphat[6]), 2—3 mm Kristalle, feucht, schwach t. l.
104. Ammoniumborat[7]), 3—8 mm Kristalle, sehr hell t. l., $(NH_4)_2B_8O_{13}.6H_2O$.
105. Ammoniumcarbonat, feinkrist. —.

106. Salzsaures Hydroxylamin, 1 cm Kristalle, feucht. —.

---

[1]) Trautz und Schorigin, loc. cit. — Bandrowski, loc. cit.

[2]) Kristallform: Rhomboedrisch?

[3]) O. Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie **3**, 72 (1893). Kristallform: Monoklin-holoedrisch: Groth, Physik. Kristall. 1905, 375. — Tschermak, A. W. **57**, II. 641; Journ. 1868, 196. — Sénarmont, Ann. Chim. Phys. (3) **41**, 336; Journ. 1854, 157.

[4]) Kristallform: Monoklin. Schabus, Journ. 1854, 322.

[5]) Tschugaeff, loc. cit.

[6]) Kristallform: Monoklin-holoedrisch. Siehe Groth, Physik. Kristall. 1905, 375. — Mitscherlich, Ann. Chim. Phys. **19**, 399.

[7]) Kristallform: Rhombisch. Rammelsberg, Pogg. Ann. **90**, 21.

107. Lithiumchlorid, feinkrist. —.
108. Lithiumsulfat, feinkrist. —.
109. Lithiumcarbonat, pulverisiert. —.

110. Rubidiumjodid, feinkrist. —.
111. Rubidiumammoniakalaun, feinkrist. —.
112. Rubidiumcarbonat, feinkrist. —.
113. Rubidiumcäsiumalaun, 2—3 mm Kristalle. —.

114. Cäsiumcarbonat, feinkrist. —.

115. Calciumchlorid, wasserfrei, alt. —.
116. Calciumchlorid ($6H_2O$)[1]), geschmolzen (alt). —.
117. Calciumjodid, pulverisiert. —.
118. Calciumfluorid, gefällt. —.
119. Calciumchlorat, feinkrist. —.
120. Calciumbromat, $Ca(BrO_3)_2.H_2O$[2]), temporär und permanent t. l. Zeigt K. L.
121. Calciumjodat, feinkrist. —.
122. Calciumperchlorat, zerfliessliche Nadeln. —.
123. Calciumoxyd, pulverisiert. —.
124. Calciumhydroxyd, pulverisiert. —.
125. Calciumhydrid, $^1/_2$—1 cm Stücke, kristallinisch. —.
126. Calciumsulfit, pulverisiert. —.
127. Calciumsulfat, pulverisiert. —.
128. Calciumnitrid, $^1/_2$—1 cm Stücke, kristallinisch. —.
129. Calciumnitrat, geschmolzen. —.
130. Calciumhypophosphit, feinkrist. —.
131. Dicalciumphosphat, pulverisiert. —.
132. Tricalciumphosphat, pulverisiert. —
133. Calciumcarbonat, pulverisiert, gefällt. —.

134. Strontiumchlorid, 1—2 mm Kristalle. —.
135. Strontiumbromid, feinkrist. —.
136. Strontiumjodid, geschmolzen. —.
137. Strontiumchlorat[3]), frisch, trocken, nicht t. l.
„ , $Sr(ClO_3)_2.H_2O$, feucht, alt, deutlich t. l.
138. Strontiumbromat[4]), $Sr(BrO_3)_2.H_2O$, temporär und permanent t. l., sehr hell, bläulich weiss. Zeigt K. L.
139. Strontiumjodat, pulverisiert. —.
140. Strontiumhydroxyd, 2—4 mm Kristalle. —.

---

[1]) Homberg, loc. cit.; ferner E. Becquerel, La Lumière I. Livre II; Chapitre II, 1. Kristallform: Hexagonal-holoedrisch: Marignac, Ann. Min. (5) **9**, 3.

[2]) Trautz und Schorigin, loc. cit. Kristallform: Monoklin. Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 98. — Marignac, Ann. Min. (5) **12**, 65.

[3]) Kristallform: Monoklin?

[4]) Trautz und Schorigin, loc. cit. Kristallform: Monoklin. (Isomorph mit *Ca*-Bromat). — Rammelsberg, Chemische Abhandlungen S. 10.

141. Strontiumsulfat, gefällt. —.
142. Strontiumnitrat, 2—3 cm Kristalle, alt. —.
143. Strontiumcarbonat, gefällt. —.
144. Distrontiumphosphat, gefällt. —.

145. Baryumchlorid[1]), 3—5 mm Kristalle, schwach t. l.
146. Baryumbromid[2]), 3—6 mm Kristalle, schwach t. l.
147. Baryumjodid, feinkrist. —.
148. Baryumchlorat[3]), $Ba(ClO_3)_2.H_2O$, temporär und permanent t. l. Zeigt K. L.
149. Baryumperchlorat, Nadeln. —.
150. Baryumbromat[4]), $Ba(BrO_3)_2.H_2O$, temporär und permanent t. l. Zeigt K. L.
151. Baryumjodat, feinkrist. —.
152. Baryumoxyd, geglüht, aus $Ba(NO_3)_2$. —.
153. Baryumhydroxyd, 2—3 mm Kristalle. —.
154. Baryumthiosulfat, feinkrist. —.
155. Baryumsulfat, gefällt. —.
156. Baryumnitrat[5]), 3—10 mm Kristalle, alt, deutlich t. l., nicht unter der gesättigten Lösung.
157. Baryumcarbonat, gefällt. —.

158. Magnesium, pulverisiert. —.
159. Magnesiumchlorid ($6H_2O$), 1—2 mm Kristalle. —.
160. Magnesiumchlorat, 2—3 mm Kristalle. —.
161. Magnesiumbromat[6]) ($6H_2O$), schwache temporäre und permanente T. L. Zeigt K. L.
162. Magnesiumoxyd, pulverisiert. —.
163. Magnesiumsuperoxyd, pulverisiert. —.
164. Magnesiumhydroxyd, pulverisiert. —.
165. Magnesiumsulfat (7 aq.), feinkrist. —.
166. Magnesiumcarbonat, pulverisiert. —.

---

[1]) Kristallform; Rhombisch. Haidinger, Edinb. Soc. **1**, 101. — v. Kobell, Schweigg. Journ. **64**, 298. — Marignac. Recherch. 13. Monoklin nach Wyrouboff, Bl. soc. min. Nov. 1886.

[2]) Kristallform: Rhombisch (isomorph mit *Ba*-Chlorid). — Rammelsberg, Pogg. Ann. **55**, 237; **122**, 616. — Handl. Wien. Akad. **32**, 241. Monoklin nach Werther.

[3]) Trautz und Schorigin, loc. cit. — Wächter, loc. cit. Kristallform: Monoklin. Rammelsberg und Kopp, Pogg. Ann. **90**, 16. Rhombisch nach Wächter, Souchay, Lieb. Ann. **102**, 381. — Millon, Ann. Chim. Phys. (3) **7**, 305; **9**, 418.

[4]) Trautz und Schorigin, loc. cit. Kristallform: Monoklin. Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 79; **55**, 63.

[5]) Tschugaeff, loc. cit. Kristallform: Regular-tetartoedrisch. Inaktiv. Siehe Groth, Physik. Kristall. 1905, 513.

[6]) Trautz und Schorigin, loc. cit. Kristallform: Regulär. Rammelsberg, Pogg. Ann. **52**, 89.

167. Hydrazinsulfat, 1—3 mm Kristalle. —.

168. Aluminiumchlorid, sublimiert. —.
169. Aluminiumoxyd, pulverisiert. —.
170. Aluminiumhydroxyd, pulverisiert. —.
171. Aluminiumsulfat, geschmolzen, alt. —.
172. Kaliumalaun, $^1/_2$—4 cm Kristalle. —.
173. Rubidiumalaun, $^1/_2$—1 cm Kristalle. —.
174. Cäsiumalaun, 1—2 mm Kristalle. —.
175. Ammoniumalaun, 1—2 mm Kristalle. —.
176. Selenalaun, 1—2 mm Kristalle. —.
177. Aluminiumphosphat, gefällt. —.

178. Berylliumnitrat, 2 mm Kristalle. —.

179. Ferrichlorid, sublimiert. —.
180. „ , wasserhaltig. —.
181. Ferribromid, pulverisiert. —.
182. Ferrijodid, 1—2 mm Kristalle. —.
183. Ferrioxyd, pulverisiert. —.
184. Ferrisulfid, geschmolzen. —.
185. Ferrosulfat, 2—3 cm Kristalle. —.
186. Ferroammoniumsulfat, $^1/_2$—1 cm Kristalle. —.
187. Ferriammoniumsulfat, 1—2 cm Kristalle. —.
188. Ferrophosphat, pulverisiert. —.

189. Manganchlorür, 2—10 mm Kristalle. —.
190. Mangandioxyd, pulverisiert. —.
191. Mangansesquioxyd, pulverisiert. —.
192. Manganosulfat, $1^1/_2$—2 cm Kristalle. —.
193. Manganonitrat, 3 cm Kristalle. —.
194. Kaliumpermanganat, 2—10 mm Kristalle. —.
195. Silberpermanganat, feinkrist. —.
196. Baryummanganit, pulverisiert. —.
197. Mangancarbonat, pulverisiert. —.

198. Chromchlorid, Blättchen. —.
199. Chromfluorid, $CrF_3.4\,H_2O$, pulverisiert. —.
200. Chromtrioxyd, Nadeln. —.
201. Kaliumchromalaun, 3—4 cm Kristalle. —.
202. Ammoniumchromalaun, 2—10 mm Kristalle. —.
203. Chromphosphat, pulverisiert. —.
204. Kaliumchromat, 2—3 mm Kristalle. —.
205. Strontiumchromat, pulverisiert. —.
206. Kupferchromat, pulverisiert. —.
207. Bleichromat, geschmolzen. —.
208. Kaliumbichromat, 2—3 cm Kristalle. —.
209. Natriumbichromat, 1—2 cm Kristalle. —.
210. Ammoniumbichromat, 4—10 mm Kristalle. —.

211. Kobaltchlorür, $^1/_2$—1 cm Kristalle. —.

212. Kobaltsulfat, $^1/_2$—1 cm Kristalle, feucht. —.
213. Kobaltnitrat, 2—4 mm, Kristalle, feucht. —.
214. Kobaltcarbonat, pulverisiert. —.

215. Nickelchlorür, feinkrist., feucht. —.
216. Nickelsulfat, 2—3 cm Kristalle. —.
217. Nickelammoniumsulfat, 1—2 cm Kristalle. —.
218. Nickelnitrat. 2—5 mm Kristalle. —.
219. Nickelcarbonat, pulverisiert. —.

220. Zirkoncarbonat, pulverisiert. —.

221. Cerdioxyd, pulverisiert. —.
222. Cerosulfat, feinkrist. —.
223. Cerisulfat, pulverisiert. —.
224. Cerohydroxyd, pulverisiert. —.
225. Cercarbonat, pulverisiert. —.

226. Thorsulfat, feinkrist. —.
227. Thornitrat, feinkrist. —.

228. Vanadinpentoxyd, pulverisiert. —.
229. Ammoniumvanadat, pulverisiert. —.

230. Molybdäntrioxyd, pulverisiert. —.
231. Ammoniummolybdat, 1—2 cm Kristalle. —.
232. Phosphormolybdänsäure, 1—2 cm Kristalle. —.

233. Wolframtrioxyd, pulverisiert. —.
234. Natriumwolframat, 3—5 mm Kristalle. —.
235. Phosphorwolframsäure, pulverisiert. —.

236. Uranylchlorid, $^1/_2$—1 cm Brocken. —.
237. Uranoxyd (rot), pulverisiert. —.
238. Uranylsulfat, feinkrist. —.
239. Uranylnitrat[1]), äusserst hell t. l., aus Äther über P_2O_5 kristallisiert, nicht t. l.

240. Zinkstaub. —.
241. { Zinkchlorid, geschmolzen. —.
{ „ , feinkrist. —.
242. Zinkjodat, feinkrist. —.
243. Zinkoxyd, pulverisiert. —.
244. Zinksulfat, 2—3 mm Kristalle. —.
245. Zinknitrat, geschmolzen. —.
246. Zinkcarbonat, pulverisiert. —.

247. Kadmiumchlorid, feinkrist. —.
248. Kadmiumbromid, feine Nadeln. —.

---

[1]) E. Becquerel, La Lumière 1868. — Tschugaeff, loc. cit. 1891 u. 1904. Kristallform: de la Provostaye, Ann. Chim. Phys. (3) **5**, 48. — Rammelsberg, Neue Forschungen 58. — Schabus, Best. 40.

249. Kadmiumjodid, Blättchen. —.
250. Kadmiumnitrat, geschmolzen, 1—2 cm Stücke. —.
251. Kadmiumkaliumjodid, feinkrist. —.

252. Kupferchlorür, pulverisiert und geschmolzen. —.
253. Kupferchlorid, feinkrist. —.
254. Kupferkaliumchlorid, feinkrist. —.
255. Kupferoxyd, pulverisiert. —.
256. Kupfersulfat, 3—5 cm Kristalle. —.
257. Kuproammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4.CuSO_4.6H_2O$, 3—5 mm Kristalle. —.
258. Kupriammoniumsulfat, feinkrist. —.
259. Kupfernitrat, 2—3 cm Kristalle. —.
260. Kupfercarbonat, pulverisiert. —.

261. Silberoxyd, pulverisiert. —.
262. Silbersulfat, feinkrist. —.
263. Silbernitrat, $^1/_2$—1 cm Kristalle oder geschmolzen. —.
264. Silbernitrit, feine Nadeln. —.

265. Quecksilberchlorür[1]), pulverisiert.
266. Quecksilberchlorid, sublimiert, 2—3 cm dicke Krusten. —.
267. Quecksilberjodid, sublimiert. —.
268. Quecksilberoxyd, gelb oder rot. —.
269. Merkurosulfat, pulverisiert. —.
270. Merkurisulfat, feinkrist. —.
271. Merkuronitrat, $^1/_2$—2 cm Kristalle. —.
272. Merkurinitrat, $^1/_2$—2 cm Kristalle. —.
273. Weisser Präzipitat. —.

274. Bleibromat, 1—2 mm Kristalle. —.
275. Bleijodid, geschmolzen. —.
276. Bleioxyd, pulverisiert. —.
277. Bleisesquioxyd, pulverisiert. —.
278. Bleiperoxyd, pulverisiert. —.
279. Bleinitrat, $^1/_2$—1 cm Kristalle. —.
280. Bleicarbonat, pulverisiert. —.

281. Thallochlorür, feinkrist. —.
282. Thallonitrat, feinkrist. —.
283. Thallocarbonat, pulverisiert. —.

284. Zinnchlorür, 2—3 cm Kristalle. —.
285. Natriumstannat, pulverisiert. —.

---

[1]) Scheele, Schwed. Abhandlungen **34**, 194. Hg_2Cl_2 verliert nach Scheele die T. L. durch wiederholtes Sublimieren. Da ich sublimiertes benutzte, ist mein Ergebnis begreiflich. Kristallform: Tetragonal-holoedrisch. Siehe Groth, Physik. Kristallogr. 1905, 439. Tribolumineszenz von gut kristallisiertem Hg_2Cl_2 siehe auch T. L. Phipson, Compt. rend. **50**, 316—317 (1860).

Also von 285 anorganischen Substanzen, die auf T. L. geprüft wurden, zeigten:

33 gleich 11·5 % T. L. darunter 1 optisch aktiv = 3 %
15 „ 4·2 temporäre T. L.
15 „ 4·2 K. L.

Tschugaeff hatte unter 110 anorganischen Substanzen nur 6, d. i. 5½ % t. l. gefunden.

II. Organische Stoffe[1]).

a. Aliphatische Reihe.

1. Paraffin. —.
2. Calciumcarbid, 2—3 cm Stücke. —.
3. Aluminiumcarbid, pulverisiert. —.
4. Äthylenjodid, feine Krist. —.
5. Jodoform, Blättchen. —.
6. Natriumäthylat, Stücke ½—1 cm. —.
7. Cetylalkohol. —.
8. Diäthylsulfon, 1—2 mm Krist. —.
9. Kaliummethylsulfat, 2—5 mm Krist. —.
10. Natriummethylsulfat, f. K.[2]). —.
11. Kaliumäthylsulfat, 1—2 mm Krist. —.
12. Natriumäthylsulfat, 2—3 mm Krist. —.
13. Tetramethylammoniumchlorid, f. K. —.
14. Tetramethylammoniumjodid, sehr hell t. l.
15. Äthylamin, 1—2 mm Kristalle. —.
16. Diäthylamin, f. K. —.
17. Salzsaures Diäthylamin, 1—3 mm Krist. —.
18. Paraform, pulverisiert. —.
19. Metaldehyd, 1—3 mm Krist. —.
20. Metachloral, f. K. —.
21. Chloralhydrat, 2—3 mm Krist. —.
22. Butylchloralhydrat, f. K. —.
23. Bromalhydrat, f. K. —.
24. Sulfonal, 2—8 mm Krist. —.
25. Trional, Blättchen. —.
26. Tetronal, f. K. —.
27. Acetonnatriumbisulfit, f. K. —.
28. Acetonaminooxalat, Säulen 2—30 mm, schwach t. l.
29. Kaliumformiat[3]), neutral, f. K., schwach t. l.

---

[1]) Bei den organischen Stoffen wird die kristallographische Literatur nur da angeführt werden, wo schon genaue Untersuchungen vorliegen, die speziell T. L. berücksichtigen.

[2]) Abkürzung für „feine Kriställchen".

[3]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

30. Ammoniumformiat, 1—2 mm Krist., hell t. l., wasserhaltig, geschmolzen, alt und feucht nicht t. l.
31. Bleiformiat, 3—4 mm Krist. —.
32. Kaliumacetat[1]), wasserfrei, temporär t. l.
33. „ , wasserhaltig. —.
34. Natriumacetat[1]), wasserfrei, temporär und schwach permanent t. l.
35. Natriumacetat, wasserhaltig, 1—2 mm Krist., alt, —. feinkrist., etwas feucht, frisch, gut t. l.
36. Lithiumacetat, wasserfrei, geschmolzen, temporär und schwach permanent t. l.
37. Ammoniumacetat, wasserhaltig, geschmolzen, feucht. —.
38. Calciumacetat, feinkrist. —.
39. Strontiumacetat, feinkrist. —.
40. Baryumacetat, feinkrist. —.
41. Kadmiumacetat, feinkrist. —.
42. Silberacetat, 1—4 mm Nadeln. —.
43. Kupferacetat, 2—4 cm Stücke. —.
44. Bleiacetat, 2—5 mm Krist. —.
45. Uranylacetat, feinkrist., feucht, sehr hell t. l.[2])
46. Ammoniumvalerat, 1 mm Krist. —.
47. Myristinsäure, pulverisiert. —.
48. Palmitinsäure, pulverisiert. —.
49. Stearinsäure, pulverisiert. —.
50. Natriumstearat, f. K. —.
51. Crotonsäure, f. K. —.
52. Monochloressigsäure, 2—5 mm Krist. —.
53. Trichloressigsäure, f. K. —.
54. Monochlorcrotonsäure, f. K. —.
55. Chlorisocrotonsäure, f. K. —.
56. Formamid, f. K. —.
57. Chloralformamid, 1—2 mm Krist. —.
58. Acetamid, f. K., schwach t. l.
59. Platinchlorwasserstoffsaures Neurin, 1 mm Krist. —.
60. Pinakon, 1—2 mm Krist. —.
61. Oxymethylsulfosaures Kalium, $^1/_2$—3 cm Krist. —.
62. „ Baryum, f. K. —.
63. Erythrit, 2—5 mm Krist. —.
64. Mannit, f. K. —, t. l.[2]). t. l.[3]).
65. Sorbit, schwach t. l.[2])
66. Glykokoll, $^1/_2$—$1^1/_2$ cm Krist., schwach t. l., f. K. —.
67. Salzsaures Glykokoll, 2—40 mm Krist. —.
68. Milchsaurer Kalk, pulverisiert. —.
69. Leucin, pulverisiert. —.
70. Lävulinsäure, 2—4 mm Krist. —.
71. Oxalsäure, 2—4 cm Krist. —.

---

[1]) Trautz, 1904, loc. cit. [2]) Tschugaeff 1891, loc. cit.

[3]) T. L. Phipson, Sur quelques cas nouveaux des phosphorescence (Extrait). Compt. rend. **50**, 316—317 (1860).

72. Kaliumoxalat, 1—3 cm, —. 3—7 mm Krist., alt, schwach t. l.
73. Kaliumbioxalat, 2—4 cm Krist. —.
74. Ammoniumoxalat, schwach t. l.[1]).
75. Oxamid, pulverisiert. —.
76. Malonsäure, 1—2 mm Krist. —.
77. Bernsteinsäure, 3—15 mm Krist., schwach t. l.
78. Succinimid, f. K. —.
79. Succinimidquecksilber, pulverisiert. —.
80. Bernsteinsäureanhydrid, f. K. —.
81. Dehydracetsäure, f. K. —.
82. Sebacinsäure, pulverisiert. —.
83. *r*-Äpfelsäure, f. K. —.
84. *l*-Äpfelsäure, t. l.
85. Asparagin, 0·5—3 cm Krist. —. t. l.[1]).
86. *r*-Weinsäure, 1—2 cm Krist. gut t. l.
87. Traubensäure, f. K.[1]). —.
88. Neutrales Kalium-*d*-tartrat, 3—8 mm Krist., schwach t. l.
89. Saures Kalium-*d*-tartrat, f. K., 2—4 cm Krist. hell t. l.
90. Saures Kaliumracemat, f. K. [1]). —.
91. Kaliumnatrium-*d*-tartrat, 2—4 cm Krist. —.
92. Natriumbitartrat, $^1/_2$ cm Krist. —.
93. Natrium-*d*-tartrat, 1 cm Krist. gut t. l.
94. Kaliumantimonyltartrat, 2—6 mm Krist., schwach t. l., pulverisiert. —
95. Schleimsäure, pulverisiert. —.
96. Diacetbernsteinsaures Äthyl, f. K. —.
97. Tricarballylsäure, 2—5 mm Krist. —.
98. Akonitsaures Blei, f. K. —.
99. Zitronensäure, $^1/_2$—2 cm Krist. —.
100. Wismutcitrat, Blättchen. —.
101. Kaliumcyanid, 2—3 cm Stücke. —.
102. Baryumcyanid, f. K., feucht. —.
103. Ferricyanid, 2—3 mm Krist. —.
104. Merkuricyanid, 2—5 mm Krist., gut t. l.[1]).
105. Kuprocyanid, Mehl. deutlich t. l.
106. Ferrocyankalium, 0·5—1 cm Krist. —.
107. Ferrocyannatrium, 0·5—1 cm Krist. —.
108. Ferrocyanammonium, 0·5—1 cm Krist. —.
109. Ferrocyancalcium, pulverisiert. —.
110. Ferricyankalium, 1—2 cm Krist. —.
111. Baryumplatincyanür, pulverisiert, sehr hell t. l.[1]).
112. Magnesiumplatincyanür, $^1/_2$—1 cm Krist. —.
113. Natriumnitroprussid, f. K. —.
114. Kupfernitroprussid, pulverisiert. —.
115. Kaliumcyanat, f. K. —.
116. Kaliumisocyanat, t. l.[1]).
117. Persulfocyansäure, f. K. —.

---

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

118. Kaliumrhodanid, 2—3 mm Krist., feucht. —.
119. Ammoniumrhodanid, 2—3 mm Krist., feucht. —.
120. Quecksilberrhodanid, f. K. —.
121. Senfölessigsäure, f. K. —.
122. Harnstoff, 2—8 mm Krist. —.
123. Harnstoffoxalat, f. K. —.
124. Harnstoffnitrat, f. K. —.
125. Methylurethan, $^1/_2$—2 cm Krist. —.
126. Äthylurethan, f. K. —.
127. Kaliumxanthogenat, f. K. —.
128. Thiocarbamid, f. K. —.
129. Guanidinnitrat, f. K. —.
130. Guanidincarbonat, f. K. —.
131. Guanidinrhodanid, 2—3 mm Krist. —.
132. Nitroguanidin, f. K. —.
133. Parabansäure, f. K. —.
134. Alloxan, $^1/_2$ cm Krist., sehr schwach t. l.
135. Murexid, pulverisiert.
136. Allantoïn, f. K., deutlich t. l.
137. Harnsäure, pulverisiert. —.
138. Kaffeïn, f. K. —.
139. Jodmethylkaffeïn, $^1/_2$—1 cm Krist. —.
140. Rhamnose, t. l.[1]).
141. Galaktose, t. l.
142. Dextrose, Mehl. —
143. Saccharose, Stücke, stark t. l.[2]), bläuliches Licht, Spektrum geht am brechbaren Ende bis zur Linie *F*[3]), T. L. auch unter Alkohol, verstärkt unter Wasser[4]).
144. Laktose, pulv., deutlich t. l., durch Zerbrechen und Stoss t. l.[3]).
145. Zuckerkalk, pulv. —.
146. Dextrin, pulv. —.
147. Inulin, pulv. —.

Also von 147 aliphatischen Stoffen, die auf T. L. geprüft wurden, zeigten:

30 gleich **20·4** % T.-L.

(Tschugaeff fand 13 %).

B. Aromatische Reihe.

1. Jodol, Krist., Mehl. —.
2. Antipyrin, f. K. —.
3. Pyramidon, f. K. —.
4. Imidazol, f. K. —.
5. Amarin, 3—8 mm Krist., t. l.[5]).

[1]) Tschugaeff 1891, loc. cit.
[2]) Heinrich, loc. cit. — T. L. Phipson, Compt. rend. **50**, 316—317 (1860).
[3]) J. Burke, Nature **58**, 533 (1898).
[4]) Th. Steel, Nature **59**, 295—296 (1899).
[5]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

6. Hydroamarin, pulv. —.
7. α-Dinitroamarin, f. K. —.
8. Lophin, t. l.[1])
9. Durol, f. K. —.
10. Hexamethylbenzol, f. K. —.
11. 1.4-Dichlorbenzol, f. K. —.
12. Hexachlorbenzol, f. K. —.
13. Dichlor-*m*-xylol, Blättchen. —.
14. Dichlor-*p*-xylol, f. K. —.
15. 4-Chlor-6-brom-*m*-xylol, f. K. —.
16. 5-Brom-ψ-cumol, Blättchen. —.
17. 1.2-Dinitrobenzol, f. K. —.
18. 1.3-Dinitrobenzol, feine Nadeln —; t. l.[1]).
19. 2.4.6-Trinitrobenzol, f. K. —.
20. 1.4-Nitrotoluol, f. K. —.
21. 2.4-Dinitrotoluol, feine Nadeln. —.
22. 2.6-Dinitrotoluol, feine Nadeln. —.
23. 2.4.6-Trinitrotoluol, f. K. —.
24. 2.4.6-Trinitroxylol, pulv. —.
25. 1.2.4-Dichlornitrobenzol, f. K. —.
26. *o-p*-Dinitrochlorbenzol, 2—4 cm Krist. —.
27. 2.4.6-Trinitrochlorbenzol, 1—2 cm Krist. —.
28. *o*-Nitrobenzylchlorid, ½—1 cm Krist. —.
29. Anilinchlorhydrat, Blätter, hell violett t. l.[1]), $NH_2.C_6H_5.HCl$.
30. Anilinchlorhydrat, $2NH_2.C_6H_5.HCl$[2]). —.
31. Anilinsulfat, Blättchen, deutlich t. l.
32. Anilinnitrat, pulv. —.
33. *m*-Chloracetanilid, f. K. —.
34. *p*-Nitroacetanilid, pulv. —.
35. *o*-Nitranilin, f. K. —.
36. *m*-Nitranilin, Nadeln. —.
37. *p*-Nitranilin, f. K. —.
38. 2.4-Dinitroanilin, f. K. —.
39. 2.4.6-Trinitranilin, f. K. —.
40. *m*-Nitrodimethylanilin, 2—3 cm Krist. —.
41. Diphenylamin, Blättchen. —.
42. Oxydinitrodiphenylamin, pulv. —.
43. 2.4.6-Hexanitrodiphenylamin, pulv. —.
44. Triphenylmethylamin, f. K. —.
45. Hydrocyancarbodiphenylimid, f. K. —.
46. Formanilid, f. K. —.
47. Acetanilid, f. K., hell t. l., t. l.[1]).
48. Methacetin, f. K. —; t. l.[1]).
49. Phenylglycinkali, pulv. —
50. Symmetrischer Diphenylharnstoff, K. Mehl. —.

---

[1]) Tschugaeff 1891, loc. cit.
[2]) Tschugaeff, 1904, loc. cit.

51. Symmetrischer Diphenylsulfoharnstoff, Blättchen —; t. l.[1]).
52. *p*-Toluidin, 3—5 cm Krist. —.
53. *o*-Acettoluid, Nadeln. —.
54. *p*-Benzoyltoluid, f. K. —.
55. Nitro-*o*-toluidin, pulv. —.
56. Nitro-*p*-toluidin, pulv. —.
57. *ψ*-Cumidin, f. K. —.
58. Acet-*ψ*-cumidin, f. K. —.
59. Benzoylmesidin, t. l.[1]).
60. *m*-Phenylendiamin, pulv. —.
61. *p*-Phenylendiamin, $^1/_2$—2 cm Krist. —.
62. 2.6-Toluylendiamin, 1—$1^1/_2$ cm Krist. —.
63. Formazylmethylketon, f. K. —.
64. Diazoamidobenzol, Nadeln. —.
65. Hydrazotoluol, f. K. —.
66. Azobenzol, 2—4 cm Krist. —.
67. *o*-Azoanisol, f. K. —.
68. Phenylhydrazinchlorhydrat, pulv. —.
69. Triphenylphosphin, t. l.[1]).
70. Quecksilberdiphenyl, t. l.[1]) [2]).
71. Tribrombenzolsulfamid, K. Mehl. —.
72. Sulfobenzid, t. l.[1]).
73. Dichlormethyl-*p*-tolylsulfon[3]), t. l.
74. Sulfanilsäure, t. l. nachleuchtend[1]), f. K. —.
75. Phenol, 3—10 mm Krist. —.
76. *o*-Nitrophenol, f. K. —, 2—4 cm Krist. —.
77. *o*-Nitrophenolnatrium, pulv. —.
78. *m*-Nitrophenol[4]).
79. *p*-Nitrophenol, f. K. —.
80. 1.2.4-Dinitrophenol, f. K. —.
81. Phenacetin[3]) f. K. —.
82. Laktophenin, f. K. —.
83. Phenol-*p*-sulfosaures Kalium, Blätter 0·1—3 cm, sehr hell t. l.
84. Sozojodol, f. K. —.
85. *p*-Kresol, f. K. —.
86. Thymol, $^1/_2$—2 cm Krist. —.
87. Thymol-*p*-sulfosaures Kalium, grob pulv. —.
88. Brenzkatechin, f. K. —.
89. Resorcin, subl., t. l. nachwirkend[1]), t. l.[5]), auch nach dreistündigem Erhitzen auf 100° t. l.
90. Hydrochinon, t. l.[1]), f. K. —[6]).

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.
[2]) O. Lehmann, Molekularphysik I. 1888, S. 209. Dimorphie.
[3]) L. Brugnatelli, Zeitschr. f. Kryst. **27**, 78—90 (1897).
[4]) Den Hinweis auf die T. L. dieses Stoffes verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Julius, Chefchemikers am Hauptlaboratorium der B. A. S. F.
[5]) O. Lehmann, Molekularphysik I. 1888, S. 203. Dimorphie.
[6]) O. Lehmann, Molekularphysik I. 1888, S. 204. Dimorphie.

91. Orcin, f. K. —.
92. Kreosolcarbonat, sehr hell t. l., nachleuchtend[1]).
93. Pyrogallol, subl. —.
94. Phloroglucin, pulv. —.
95. Quercit, t. l.[2]).
96. Benzochinon, f. K. —.
97. Chloranil, f. K. —.
98. Toluchinon, Nadeln —.
99. (6)-Bromthymochinon, 1—7 mm Nadeln —.
100. Hydrobenzamid, f. K. —.
101. Paraamidobenzaldehyd, f. K. —.
102. *o*-Nitrobenzaldehyd, f. K. —.
103. Tolylphenylketon, f. K. —.
104. Pentadecylphenylketon, t. l.[3]).
105. Pentadecyl-*p*-tolylketon, gibt beim Zerbrechen grüne, sehr helle Funken, besonders gut an erstarrter Schmelze zu sehen, auch nach mehrwöchentlichem Liegen der Schmelze[3]).
106. Heptadecyl-*p*-tolylketon, t. l.[3]).
107. Saligenin, f. K. —.
108. Vanillin, f. K. t. l., deutlich t. l.[2]).
109. Piperonal, f. K. —.
110. Benzoësäure, f. K. —.
111. Calciumbenzoat, f. K. —.
112. Benzamid, f. K. —, pulv. —.
113. Benzanilid, Blättchen gut t. l.[2]).
114. Hippursäure, sehr hell t. l.[4]), hell t. l.[5]), 2—10 mm (alte) Krist. —, 1—8 mm (alte) Krist. —, frische Kristalle aus heissem Wasser (1—2 cm). —.
115. *p*-Nitrobenzoesäure, f. K. —.
116. *m*-Nitrobenzoesaures Baryum, pulv. —.
117. 2.4.6-Trinitrobenzoesäure, f. K. —.
118. Anthranilsäure, t. l.[2]).
119. *p*-Amidobenzoesäure, f. K. —.
120. Saccharin, pulv. —, t. l.[2])[4])[5]); aus Wasser erhält man schlechte Kristalle, keine K. L., sehr helle T. L. an den Kristallen, keine Nachwirkung unter Wasser. Aus Aceton erhält man event. unter schwacher K. L. gute Kristalle, die unter Aceton schwach t. l. sind, mit ca 3 Sekunden Nachwirkung. Aus Wasser, wie aus Aceton gezüchtete Kristalle sind in Luft t. l., viel stärker als in Aceton, etwas schwächer, als in Wasser, etwas nachwirkend. Die Kristalle sind am hellsten t. l., wenn in übersättigten Zonen gewachsen, d. h. wenn an sehr kalten Stellen gewachsen. 10 Minuten währendes Erhitzen auf 100° lässt alle T. L. verschwinden. Also ist Saccharin ebenfalls temporär t. l. Kristallform nach Pope monoklin-holoedrisch; durch Sublimieren in derselben Form zu erhalten, aber

---

[1]) Trautz und Schorigin, loc. cit.
[2]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.
[3]) F. Krafft, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2265—2271 (1888).
[4]) W. Arnold, Zeitschr. f. Kryst. **27**, 92—93 (1897).
[5]) Pope, loc. cit.

nicht t l. Während die T. L. verschwindet, ändert sich die optische Beschaffenheit der Kristalle gar nicht. Hemiëdrie oder Hemimorphie ist nicht vorhanden. Nach wenig Wochen keine T. L. mehr. Sehr sorgfältig gereinigtes Saccharin zeigt nach Pope keine T. L. (?). Dies spräche für die Beteiligung fester Lösungen. Irgend eine Umwandlung von Saccharin in eine andere Modifikation konnte nicht festgestellt werden. Das Verhalten des Saccharins ist dem des Arsentrioxyds völlig analog.

121. *p*-Toluylsäure, pulv —.
122. Phenylessigsäure, Blätter von 1 cm —.
123. Zimtsäure, f. K. —.
124. *o*-Nitrozimtsäure, pulv. —.
125. *o*-Nitrophenylpropiolsäure, pulv. —.
126. Salicylsäure, f. K. —, t. l.[1]).
127. Lithiumsalicylat, pulv. t. l.
128. Quecksilbersalicylat, pulv. —.
129. Wismutsalicylat, pulv. —.
130. Salol, f. K. —.
131. Salophen[2]), f. K, sehr hell t. l. auch nach dem Pulverisieren. Farbe der T. L. violett.
132. *m*-Oxybenzoesäure, t. l.[1]).
133. *p*-Oxybenzoesäure, pulv. —, sehr schwach t. l.[1]).
134. Anissäure, f. K. gut t. l.
135. Tyrosin, t. l.[1]).
136. Mandelsäure (115° F. P.), f. K. —.
137. *l*-Mandelsäurechloralid, t. l.[1]).
138. Racemmandelsäurechloralid, —[1]).
139. Gallussäure, f. K. —.
140. Tannin, pulv. —.
141. Chinasäure, t. l.[1]).
142. Cumarin, hell, weiss t. l.[1]), f. K. t. l. K. L.
143. *o*-Phtalsäure, f. K. —.
144. Phtalsäureanhydrid[1]), hell t. l.
145. Phtalimid, t. l.[1]), pulv. —.
146. Brompropylphtalimid, t. l.[1]).
147. Diphtalyl, pulv. —.
148. Isophtalsäure, pulv. —.
149. Terephtalsäure, pulv. —.
150. Azo-*o*-phtalsaures Natrium, 2—3 mm Krist. —.
151. Succinylobernsteinsaures Äthyl, t. l.[1]).
152. Diphenyl, f. K. —, feine Blätter —.
153. Benzidin, pulv. —.
154. Metanitrobenzidin, f. K. —.
155. Carbazol, f. K., schwach t. l.
156. Diphensäure, f. K. —.
157. Benzophenon, 2—6 mm Krist. —.
158. Tetramethyldiamidobenzophenon, f. K. —.

---

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

[2]) Richarz, Ber. d. naturw. Ver. zu Greifswald. Februar 1899.

159. Fluoren, f. K. —.
160. Triphenylmethan, t. l.[1]).
161. Triphenylmethan-Verbindung mit Benzol, —, t. l., wenn geschmolzen, kurze Zeit über den F. P. erhitzt und aus Äther oder Toluol kristallisiert[2]).
162. Triphenylmethan-Verbindung mit Thiophen, —, t. l., wenn geschmolzen, kurze Zeit über den F. P. erhitzt und aus Äther oder Toluol kristallisiert[2]).
163. Rosanilin, f. K. —.
164. Phenolphtaleïn, pulv. —.
165. Fluoresceïnchlorid, f. K. —.
166. Dibenzyl t. l.[1])
167. Stilben, f. K. —.
168. Benzoin, f. K. —.
169. Hydrobenzoin, f. K. gut t. l.
170. α-Benzoinoxim, t. l.[1])
171. β-Benzoinoxim, t. l.[1])
172. Benzil, f. K. —.
173. α-Benzildioxim, f. K. —.
174. Naphtalin, f. K. —.
175. Benzoyl-α-naphtylamin, t. l.[1]), geschmolzen t. l.
176. β-Naphtylamin, 2—6 cm Krist. gut t. l., t. l.[1])
177. Benzoyl-β-naphtylamin, sehr hell t. l. 6—8 Sekunden nachleuchtend[2]).
178. Benzoyl-*m*-toluidin, sehr hell t. l.[2]).
179. Acet-α-naphtalid, f. K. —.
180. Acet-β-naphtalid, Blätter. —.
181. 1-Naphtylamin-8-sulfosaures Kalium, pulv. —.
182. β-Dinaphtylamin. Blättchen. —.
183. α-Naphtol, f. K. —.
184. β-Naphtol, pulv. —, t. l.[1]).
185. Benzoyl-β-naphtol, t. l.[1]).
186. β-Naphtolsulfosaures Kalium, 1 mm Kristalle, hell t. l.
187. Benzol-azo-β-naphtol, f. K. —.
188. β-Naphtochinon, pulv. —.
189. Naphtonitril, t. l.[1]).
190. Dinaphtyläther, t. l.[1]).
191. β-Naphtoxylessigsäureäthylester[3]), t. l.
192. Acenaphten, t. l.[1]) sehr hell, t. l. blau.
193. Anthracen, f. K. gut t. l.
194. Bibromanthracen, f. K. —.
195. Anthrachinon, f. K. gut t. l., t. l.[1]).
196. Dinitroanthrachinon, pulv. —.
197. *m*-Anthrachinonsulfosaures Natrium, pulv. —.
198. Alizarin, Nadeln. —.

---

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

[2]) Tschugaeff, 1904, loc. cit.

[3]) Auch diesen Stoff hat mir Herr Dr. Julius nachgewiesen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

199. Phenanthren, f. K. —.
200. Phenanthrolin, pulv. —.
201. Phenanthrenchinon, f. K. —.
202. Chrysen, f. K. —.
203. Reten, Blätter 1 cm. —.
204. α-Methylindol, t. l.[1]).
205. Nikotinsäure, pulv. —.
206. Piperin, 2—5 mm Krist. —.
207. Chinolin-*d*-tartrat, f. K. hell t. l.
208. Chinolinchloroplatinat, f. K. —.
209. *ana*-Nitrochinolin. f. K. —.
210. *o-ana*-Dinitrochinolin, f. K. —.
211. *o*-Oxäthyldinitrochinolin, pulv. —.
212. Chinolin-*o*-sulfosäure, f. K. —.
213. *a*-Oxychinolinsulfosäure, f. K. —.
214. *d*-*N*-Äthyl-α-chinolon; bläuliches Licht.
215. *ana*-
216. *para*- } Nitroäthylchinolon. —.
217. β-
218. γ- } Bromäthylchinolon. —.
219. *N*-Methylchinolon. —.
220. *p*-, *ana*-, γ-, β-Brommethylchinolon. —.
221. *p*-, *ana*-Nitromethylchinolon. —.
222. α-Nitro-*p*-brommethylchinolon. —.

} [2])

223. Thallin[3]), sehr hell, grün.
224. Thallinsulfat, f. K. —.
225. Carbostyril, f. K. —.
226. Chinolinsäure, pulv. —.
227. α-Phenylchinolin, f. K. äusserst hell t. l.
228. *o*-Toluchinolin-α-sulfosäure, f. K. sehr hell t. l.
229. Cinchoninsäure, f. K. hell t. l.
230. Chininsäure, pulv. —.
231. *py*-Bromisochinolin, feuchte Nadeln, 1—20 mm, hell t. l.
232. Papaverin, t. l.[2]), geschmolzen sehr hell t. l, auch unter Wasser, Schwefelsäure ($1\,H_2SO_4 . 7\,H_2O$), Toluol. Nachwirkung.
233. Papaverinbromäthylat, f. K. —.
234. Papaverinjodmethylat, f. K. —.
235. Akridin, t. l.[4]).
236. Akridinchromat, f. K. —.
237. Phenylakridin, t. l.[4]).
238. Methylakridon[2]). —.
239. Phenyl-ψ-naphtakridin, pulv. sehr hell.

---

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

[2]) H. Decker, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2277—2278 (1900).

[3]) Den Hinweis hierauf verdanke ich Herrn Professor Curtius, dem ich hiermit auch jetzt für diese Freundlichkeit meinen besten Dank sage.

[4]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

240. Phenylbenz-α-naphtakridin, f. K. —.
241. Azophenylenphenazin, f. K. —.
242. α-β-Naphtazin, f. K. —.
243. Menthol schwach t. l. in f. K., t. l.[1]).
244. l-Menthonoxim, t. l.[1]).
245. Menthylcarbonat, t. l.[1]).
246. Benzoyl-
247. α-Naphtoyl- } Menthylamin[1]), t. l.
248. Bernsteinsäurementhylester, t. l.[1]).
249. Stearinsäurementhylester, t. l.[1]).
250. Phenylpropionsäurementhylester, t. l.[1]).
251. β-Naphtoesäurementhylester, t. l.[1]).
252. Methylsalicylsäurementhylester, t. l.[1]).
253. r. H_2S-Carvon, t. l.[1]).
254. l. H_2S-Carvon, t. l.[1]).
255. Racemisches H_2S-Carvon[1]). —.
256. Terpinhydrat, t. l.[1]), 2—4 mm Krist. hell, t. l.
257. Borneol, 1—2 mm Krist. —.
258. r. Monobromkampfer, t. l.[1]).
259. Kampfersäure, f. K. hell t. l.
260. Kampfersaures Natrium, pulv. —.
261. r. Kampferoxim, t. l[1]).
262. l. Kampferoxim, t. l.[1]).
263. Racem. Kampferoxim. —.
264. Zimtsäurebornylester, t. l[1]).
265. r. Benzylbornylamin, t. l.[1]).
266. Fenchon, t. l.[1])
267. Thujonoxim, t. l.[1]).
268. Amygdalin, f. K. —.
269. Salicin, pulv. —.
270. Coniferin, f. K. hell t. l. gelblich.
271—294. Santoninderivate, s. Seite 29, 30, 34, 35. Darunter 13 t. l, die alle optisch aktiv.
295. Cholesterin, Blättchen, — t. l.[1]).
296. Amyrin, t. l[1]).
297. Alantolakton, t. l.[1]).
298. Loretin, pulv. —.
299. Loretinnatrium, pulv. —.
300. Lorenit, pulv. —.
301. Kairin, pulv. —.

Also von 305 aromatischen Stoffen sind 112 gleich 36·7% (Tschugaeff fand 36%) tribolumineszent. Darunter ist ein typischer Vertreter der temporären T. L., das Orthobenzoesäuresulfimid.

---

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit.

C. Alkaloïde.

1. Cocain, t. l.[1])
2. Cocainhydrochlorid, f. K. gut t. l.
3. Cocainhydrojodid, t. l.[1]).
4. Cocainnitrat, t. l.[1]).
5. Cocaintartrat, t. l.[1]).
6. Cocaincitrat, t. l.[1]).
7. Cocainsalicylat, t. l.[1]).
8. Chinin, t. l.
9. Chininhydrochlorid, t. l.[1]).
10. Chininbihydrochlorid, t. l.[1]).
11. Chininbromhydrat, t. l.[1]).
12. Chininbibromhydrat, t. l.[1]).
13. Chininjodhydrat, t. l.[1]).
14. Chininfluorhydrat, t. l.[1]).
15. Chininchlorat, t. l.[1]).
16. Chininbromat, t. l.[1]).
17. Chininjodat, t. l.[1]).
18. Chininsulfat, t. l.[1]).
19. Chininbisulfat, t. l.[1]).
20. Chininnitrat, t. l.[1]).
21. Chininhypophosphit t. l.[1])
22. Chininarseniat, pulv. —.
23. Chininacetat, pulv. —.
24. Chininvalerat, sehr hell t. l. nachleuchtend[1]).
25. Chininstearat
26. Chininoxalat
27. Chininsuccinat
28. Chinintartrat
29. Chininbenzoat, pulv. schwach t. l.

} t. l.[1]).

30. Chinin, zimmtsaures
31. Chininsalicylat, pulv. deutlich t. l.
32. Chininmonochlormethylat, 2—4 mm, K. —. f. K. oder Mehl hell t. l.
33. Chinindibromäthylat, 1—2 mm Krist. schwach t. l.
34. Chininmonojodmethylat, K. Mehl. —., f. K. deutlich t. l.
35. Chinindijodmethylat, f. K. —.
36. Chininharnstoffhydrochlorid, 2—30 mm Krist., sehr hell t. l.
37. Apochinin, pulv. —.
38. Cinchonin, t. l.[1]), 1—3 mm Krist. schwach t. l.
39. Cinchoninchlorhydrat, t. l.[1]), K. Mehl hell t. l.
40. Cinchoninjodhydrat, K. Mehl. —.
41. Cinchoninsulfat[1]), t. l.[2]), auch unter der eigenen gesättigten Lösung in Schwefelsäure ($1\,H_2SO_4 : 7\,H_2O$).
42. Cinchoninoxalat, f. K. —.
43. Cinchoninjodmethylat, K. Mehl. —.
44. Benzylcinchoninchlorid, f. K. —.

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit. [2]) S. 31.

45. α-Phenylcinchoninsaures Silber, pulv. —.
46. Cinchonidin, t. l.[1]), 3—5 mm Krist. —., ½—1 cm Krist. —.
47. Cinchonidinchlorhydrat, t. l.[1]), 3—6 mm Krist.
48. Cinchonidinbromhydrat, f. K. —.
49. Cinchonidinjodhydrat, f. K., hell t. l.
50. Cinchonidinbijodhydrat, t. l.[1])
51. Cinchonidinsulfat, f. K., hell t. l., t. l.[1]), t. l.[2])
52. Cinchonidintetrasulfat, 2—4 cm Krist., sehr hell t. l.
53. Cinchonidindijodmethylat, f. K. —.
54. 2-Jodäthylcinchonidin-1-methyljodid, 2—3 mm Krist. —.
55. Homocinchonidin, f. K. —., K. Mehl. —.
56. Salzsaures Homocinchonin, 3—5 mm Krist. —., ½—1 cm Krist. —.
57. Chinidin, 1—3 mm Krist. hell t. l.
58. Chinidinjodhydrat, K. Mehl, sehr hell t. l.
59. Chinidinmonojodmethylat, f. K., sehr hell t. l.
60. Chinoidintannat, pulv. —.
61. Cinchotin, K. Mehl. —.
62. Cinchotenin, f. K. —., K. Mehl. —.
63. Cinchotenidin, K. Mehl. —.
64. Cinchomeron, pulv.
65. Conchinin, 1—3 mm Krist, hell t. l.
66. Conchininsulfat, f. K., sehr hell t. l.
67. Cinchonamin, sehr hell t. l., t. l.[1])
68. Cinchonaminchlorhydrat, t. l.[1])
69. Cinchonaminnitrat, t. l.[1])
70. Tropin, t. l.[1])
71. Ecgonin, t l.[1]), pulv.
72. Hyoscyamin, sehr schwach t. l.[1])
73. Cupreïnsulfat, t. l.[1])
74. Thebainchlorhydrat, t. l.[1])
75. Codeïn, t. l.[1])
76. Atropin, t. l.[1])
77. Atropinsulfat, t. l.[1])
78. Narkotin, t. l.[1])
79. Narceïn, pulv. —.
80. Narceïnhydrochlorid, pulv. —.
81. Narceïnbromäthylat, f. K. —.
82. Morphinmethyljodid, K. Mehl. —.
83. Paracotoin, K. Mehl. —.
84. Pyrodin, pulv. —.
85. Podophyllin, pulv. —.
86. Salzsaures Melanin, f. K. —.
87. Strychnin, t. l.[1])
88. Strychninsulfat, t. l.[1])
89. Brucin, pulv. gut t. l., t. l.[1])
90. Pilokarpin, t. l.[1])

---

[1]) Tschugaeff, 1891, loc. cit. [2]) Siehe S. 31.

Also von 90 Alkaloiden sind 63 gleich 70% tribolumineszent (Tschugaeff fand 65%).

In vielen Fällen, wo Tschugaeff T. L. beobachtet hatte, fand ich keine. Die von mir benutzten Präparate waren meist sehr alt, es scheint mir daher einigermassen wahrscheinlich, dass Tschugaeff vielfach temporäre T. L. beobachtet hat. Ich habe den Vermerk T. L., bezw. — stets so oft gesetzt, als verschiedene Präparate untersucht worden sind.

Eben um der temporären T. L. auf die Spur zu kommen, halte ich es für zweckmässig, bei Untersuchungen über T. L. stets auch die Stoffe anzuführen, die nicht t. L. waren.

Auf Beziehungen zwischen T. L. und chemischer Zusammensetzung brauche ich nicht hinzuweisen, da sie sich unmittelbar aus dem oben gegebenen Verzeichnis ableiten und ferner, wegen des temporären Charakters vieler Erscheinungen, noch wenig definiert sein können.

III. Chemilumineszenz.

A. Historischer Teil.

Die ältesten Beobachtungen auf diesem Gebiet sind solche über das Leuchten des Phosphors, das schon der Entdecker dieses Elementes, Brand, im Jahr 1669 wahrnahm. Brugnatelli[1]) sah 1797, dass feiner Rohrzucker und Milchzucker auf einer heissen Eisenplatte lebhaft glänzten; Federn, Baumwolle und Wolle leuchteten, wenn sie über das Eisen leicht hingeführt wurden. Kampfer, Schokolade, Terpentinöl, fette Öle, Schweiss, Wachs, Fett, bildeten, auf heisses Eisen gegossen, leuchtende Dämpfe. Nach Brugnatellis Angaben sollen diese Stoffe auch im Vakuum und in einer Wasserstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre leuchten, was ich nicht bestätigen konnte. Pelletier[2]) fand, dass Wachs, verschiedene ätherische und fette Öle, Rohrzucker und Holz an der Luft erhitzt ebenfalls leuchten. Dizé[3]) sah 1800 ein Leuchten beim Behandeln von CaO mit H_2O, konzentrierter H_2SO_4, konzentrierter HNO_3, konzentrierter Essigsäure, sowie von KOH mit konzentrierter H_2SO_4. Nach seinen Beobachtungen erschien Licht bei 375°, also ist Temperaturstrahlung nicht ausgeschlossen. Wie weit Ch.-L.[4]) beteiligt ist an dem grünen Lichtschein, der beim plötz-

[1]) Gilb. Ann. **4**, 438 (1800). — Annali di chimica **13**. Pavia 1797.
[2]) Journ. de pharm. **7**, 579.
[3]) Ann. d. Phys. **4**, 410 (1800).
[4]) Abkürzung für „ChemHumineszenz".

lichen Zerfall von Chlormonoxyd[1]) auftritt, ist zur Zeit noch unentschieden. Die Farbe des Lichts spricht für solche Beteiligung. Nach P. Heinrich[2]) leuchten Knochen und Zähne beim Erhitzen an der Luft. Er sah auch Licht beim Auftropfen von konzentrierter H_2SO_4 auf KOH oder $NaOH$, im letztern Fall schwächeres. Statt H_2SO_4 konnte mit etwas geringerm Erfolg HCl oder HNO_3, mit schwachem Erfolg Eisessig benutzt werden. Einwerfen von Alkali in Säure gab schwächeres Licht.

CaO und BaO leuchteten hell mit H_2SO_4[3]), H_2O, schwächer mit HCl, HNO_3, ganz schwach mit Eisessig (hier nur bei grossen Mengen bemerkbar). CaO und BaO leuchten, wenn in HCl erhitzt. Zerfallener Kalk leuchtet noch hell mit H_2SO_4, nicht mehr mit HNO_3 oder HCl. MgO leuchtet mit konzentrierter H_2SO_4, auch mit HNO_3, wenn man es in kleinen Portionen einwirft[4]). Zinkblumen oder Mennige gaben beim ersten Aufgiessen von H_2SO_4 Spuren von Licht, rotes HgO einen schwach leuchtenden Dampf (?). Mangandioxyd, Zinndioxyd, Eisensesquioxyd leuchteten nicht bei Behandlung mit H_2SO_4, ebenso wenig K_2SO_4, KNO_3, K_2CO_3, $KHCO_3$, $KAl(SO_4)_2$, $NaCl$, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7.10\,aq$, NH_4Cl, $MgCO_3$, (dies leuchtete auch nicht mit HNO_3), Kalkstein, Marmor, Gips, Schwerspat, Flussspat (dieser letztere leuchtet einmal, wohl durch Temperaturerhöhung. Heinrich), Quecksilbersulfat, $AgCl$, $AgNO_3$, $FeCl_3$, $Cu(CH_3.COO)_2$, Brechweinstein, Antimonchlorid. Auch leuchtete Merkurinitrat, mit Schwefelsäure verrieben, einmal sehr schön, später nur noch schwach. Bleiacetat gab mit Schwefelsäure Spuren von Licht. Quecksilber-, Eisen-, Zink-, Kupfersulfat leuchtete nicht mit HNO_3. Übergiessen von Metallspänen oder Pulvern mit HCl, H_2SO_4, HNO_3 erzeugte kein Leuchten. Proust[5]) hatte beim sparsamen Aufgiessen von HNO_3 auf geschmolzenes Auripigment, Wismut, Zinn, Zink oder heisse Stahlspäne Verpuffungen beobachtet. Heinrich sucht die Ursache dieses Leuchtens in rascher Kompression der umgebenden Luft[6]). Er prüfte daher Gasentwicklungen auf Lichterzeugung, fand aber keine in folgenden Fällen: H_2 aus Fe, H_2O und H_2SO_4, H_2S aus Fe, S, H_2O und H_2SO_4, CO_2 aus $CaCO_3$, H_2O und H_2SO_4, HF aus CaF_2, H_2O und H_2SO_4, NO aus Hg und HNO_3 oder Cu, H_2O und HNO_3, Cl_2 aus MnO_2, $NaCl$, H_2O und H_2SO_4.

---

[1]) Davy, Schweigg. Journ. **3**, 259.

[2]) Die Phosphoreszenz der Körper. Nürnberg 1811—1820. S. 596ff.

[3]) Siehe Dizé, loc. cit.

[4]) Göttlings Taschenbuch für 1790, S. 23. — Gilb. Ann. **13**, 582 (1802).

[5]) Journ. Phys. Chim. **13**, Suppl. 438. [6]) Vgl. Piëzolumineszenz, s. o.

Vermischung von H_2SO_4, HNO_3, HCl, $CH_3.COOH$, H_2O in verschiedenen Verhältnissen gab kein Licht.

Ammoniak in Chlor gegossen, entzündete sich anfangs, später leuchteten nur noch die ausbrechenden Dämpfe.

Einwirkung von Jod auf Phosphor war selbst im Vakuum von Leuchten begleitet.

Alkohol leuchtete nicht bei Einwirkung von H_2SO_4, HNO_3, HCl in der Kälte, wohl aber erhoben sich aus ihm beim langsamen Erwärmen mit rauchender HNO_3 leuchtende Dämpfe, dann brach er in Flammen aus. $SnCl_4$ mit Alkohol gemischt, erhitzte sich und leuchtete schwach.

Es wird dann von Heinrich noch eine Beobachtung von Dessaignes[1]) zitiert, nach der entwässertes $CaCl_2$ beim Anhauchen leuchtet.

Jonas[2]) sah, dass beim Schmelzpunkt an der Luft leuchten: Guajakharz, Mastix, Sandarak, Olibanum, Myrrhen, Galbanum, Ammoniakharz, beim Verkohlen: Arabisches Gummi, Veilchenwurzel, Florentinische Eibischwurzel. Grotthus fand, dass siedendes Leinöl leuchtet, dass aber das Leuchten beim Wegpumpen der Luft aufhört. Papier, Holz, Zucker, die Dämpfe von erhitztem Papier leuchten nach seinen Angaben in Berührung mit heissem, nicht glühendem Eisen. Ebenso behandelt, geben nach Williams[3]) Schwefel, Wachs, Talg, fette Öle, Kampfer, Harz, Kautschuk, Gummi, Stärke, Baumwolle, Hanf, Leinen, Papier, Seide, Wolle, Leder, Horn, Federn, Äthylen und Ätherdampf eine verschieden starke, bleiche, blauweisse, leckende Flamme.

Bei L. Gmelin[4]) finden sich als Leuchterscheinungen erwähnt die plötzliche Zersetzung von Hydroperoxyd, Jodstickstoff, Chlorstickstoff und Chloroxyd. Gmelin führt diese Fälle zurück auf rasche Kompression der umgebenden Luft und des noch nicht zersetzten Teils der betreffenden Verbindung. Er hat hier offenbar Explosionen vor Augen, bei denen ja die Explosionsgase wohl Erscheinungen hervorrufen können, analog denen der Piëzolumineszenz[5]). Wir werden später sehen, dass die Beziehung zwischen plötzlich entstehenden hohen Drucken und Lumineszenz auch bei andern Leuchtphänomenen Beachtung verdient.

B. A. Schrötter[6]) hat 1852 festgestellt, dass das Leuchten des

---

[1]) Journ. Phys. Chim. **67**, 460.

[2]) Archiv des Apotheker-Vereins im nördl. Deutschland von R. Brandes **17**, 250 (1826).

[3]) Pogg. Ann. **39**, 490; auch Journ. f. prakt. Chemie **6**, 92 (1837).

[4]) Handbuch der Chemie 1852, **1**.

[5]) Siehe oben S. 32. [6]) Wiener Berichte **9**, 414—419 (1852).

Phosphors auf Oxydation beruhe, entgegen vielen frühern Behauptungen. Um jene Zeit bemerkte man auch das Leuchten von Kalium und Natrium auf frischen Schnittflächen, so Petrie[1]), der angibt, ein Teil der bei der Reaktion sich entwickelnden Energie trete als Licht auf. Er sah das Leuchten bei Kalium. E. Linnemann[2]) sah es auch bei Natrium, hier grünlich, bei Kalium rötlich, schon bei gewöhnlicher Temperatur an beiden zu bemerken; bei 60—70° sei es sogar heller als Phosphorleuchten; auch bei Zersetzung von Wasser mittels Natrium sei ein schwacher Lichtschein sichtbar. Das Leuchten von Natrium an der Luft sah auch T. L. Phipson[3]). Reichenbach[4]) bemerkte ein Leuchten bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kalkspat, bei der Elektrolyse des Wassers, beim Vermischen von H_2SO_4 mit Wasser. Die Beobachtungen Linnemanns am Natrium und Kalium bestätigte H. Baumhauer[5]), der auch während des Verkohlens von weissem Schreibpapier, Seidenpapier, feinem Sägemehl von Birkenholz, Kleie auf einer heissen Ofenplatte einen Lichtschein sah. Nach E. Becquerel[6]) leuchten beim Erhitzen Terpentinöl, Zitronenöl, Maiskörner; doch wird nicht erwähnt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff erforderlich ist.

Einiges Neue findet sich auch bei T. L. Phipson[7]). Borsäure, Vanadinsäure, Bleiphosphat leuchten beim Erstarren aus dem Schmelzfluss, ersteres, indem das Borsäureglas zerreisst und auf den Spalten aufblitzt, was die Erscheinung ins Gebiet der Tribolumineszenz weist, die beiden letzterwähnten erglühen, solange Erstarrung stattfindet. Dies braucht bei ihrer hohen Schmelztemperatur noch keine Lumineszenz zu sein, sondern kann auch bloss auf hohe Schmelzwärme deuten, die eine rasche Abhühlung nicht zustande kommen lässt.

Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Zirkonoxyd, Tantalsäure, Titansäure, Niobsäure, Eisenoxyd, Molybdänoxyd, Gadolinit und Samarskit erglühen beim Erhitzen. Solche Fälle werden oft als Lumineszenz bezeichnet, auch in neuester Zeit, doch mit Unrecht, ehe die Temperatur als unter 400° liegend, oder der Kirchhoffsche Satz als nicht stimmend festgestellt wird, wie das aus den im Abschnitt I gegebenen Definitionen hervorgeht.

[1]) Rep. Brit. Assoc. 1850. Not. a. Abstr. p. 59; auch Annuaire de Millon et Reiset 1851.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **75**, 128 (1858).

[3]) Rep. Brit. Ass. 1859. Not. a. Abstr. p. 76; auch Ch. News **17**, 108 (1868).

[4]) Pogg. Ann. **112**, 459 (1861).

[5]) Journ. f. prakt. Chemie **102**, 123. 361 (1867).

[6]) La Lumière. Ses causes et ses effets 1868, I.

[7]) Phosphorescence. London 1870. 2. thous.

Sarasin[1]) fand, dass bei dem blossen Zerfall von Ozon (nicht bei Explosion) Leuchten auftritt, was neuerdings nicht bestätigt werden konnte.

Joubert[2]) erneuerte die Untersuchung des Phosphorleuchtens und fand, dass bei 200° auch Schwefel leuchte, bei etwas höherer Temperatur auch Arsen.

Einige der hellsten Lumineszenzerscheinungen entdeckte B. Radziszewski[3]) bei der Oxydation von Lophin, Amarin und Hyrobenzamid mit alkoholischem Kali und Luft oder Sauerstoff. Da hierbei in allen Fällen Benzaldehyd entsteht, so suchte R. die Ursache des Leuchtens in der Oxydation des Aldehyds, was ihn zur Entdeckung analoger Phänomene bei Paraldehyd, Metaaldehyd, Aldehydammoniak, Furfurin, Hydrocinnamid, Hydranisamid, Anisidin, Formaldehyd und Glukose führte[4]). In einer grössern Arbeit[5]) gibt er folgende Tatsachen an: Wachs, ätherische und fette Öle, Holz leuchten vor dem Brennen[6]), Chininsulfat ebenfalls[7]), ferner Diphenylpinakon, Cetyl- und Myricylalkohol, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, viele flüchtige Öle. Bei alkalischer Reaktion und Gegenwart von Sauerstoff leuchten in Lösung Acroleïn, Disacryl, Hydrocuminamid, Acrylammoniak, Önanthol, Cuminaldehyd, die Terpene (nicht ihre Oxydationsprodukte), also auch die terpenhaltigen Öle, Sylvinsäure, (bei Luftzutritt belichtete) monocyklische Kohlenwasserstoffe, Ölsäure und die Produkte ihrer trockenen Destillation (ausser Sebacylsäure). Elaidin-, Rizinusöl-, Gaidin-, Brassidin-, Behensäure. Zusatz von Hydroperoxyd verstärkt bei Ölsäure das Leuchten sehr. Die Fette leuchten beim Erhitzen an der Luft auf 160—170°. Mit Sauerstoff leuchten bei Gegenwart von Alkali diejenigen Alkohole, die mehr als vier Kohlenstoffatome enthalten. Allylalkohol ist nur eine scheinbare Ausnahme, da er meist Acroleïn enthält. Auch hier soll das Leuchten stets nur auf intermediäre Oxydation von Aldehyd zurückgehen. Es leuchten ferner Taurochol-, Glykochol-, Cholsäure und Lecithin mit alkoholischem Kali an der Luft.

Weil in allen diesen Fällen die leuchtenden Lösungen Indigo entfärbten, behauptete Radziszewski, dass „verschiedene organische Kör-

[1]) Pogg. Ann. **140**, 425 (1870).
[2]) Compt. rend. **78**, 1853—1855 (1874).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 70 (1877).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 321 (1877).
[5]) Lieb. Ann. **203**, 305 (1880).
[6]) Pelletier, loc. cit.
[7]) Calloud, loc. cit.

per alsdann leuchten, wenn sie sich in alkalischer Lösung mit aktivem Sauerstoff chemisch verbinden. Da aber der aktive Sauerstoff während langsamer Oxydation entsteht, so wird die Tatsache erklärt, weshalb die langsame Oxydation auch die günstigste Bedingung für die Phosphoreszenzerscheinungen ist." Das Leuchten soll an diskrete Stellen in den leuchtenden Flüssigkeiten gebunden sein, die schon bei 150-maliger Vergrösserung dem Auge sichtbar sein sollen, und es soll an den Stellen, „wo die sich verbindenden Atome aufeinander treffen, eine solche Erhöhung der Temperatur" hervorgerufen werden, „dass Leuchten eintritt, und je nachdem dies Leuchten nur in vereinzelten Punkten oder an sehr vielen Stellen auf einmal stattfindet, nennen wir es Phosphoreszenz oder Verbrennung." Dann schreibt R. noch einzelnen Molekülen Temperaturen zu.

Anwesenheit „aktiven Sauerstoffs" vorausgesetzt (Entfärbung von Indigolösung ist kein allgemein eindeutiger Nachweis), ist die Notwendigkeit langsamen Reaktionsverlaufs für das Zustandekommen der Phosphoreszenz zum Teil unzulässige Verallgemeinerung der Erfahrungen bei Lophin usw., zum Teil durch die darauffolgenden unzulässigen, weil nicht einwandfreien molekular-theoretischen Spekulationen bedingt. Für Einzelmoleküle ist der Begriff der Temperatur nach der kinetischen Gastheorie überhaupt nicht mehr definiert, so dass sich die nur allzu verbreitete Ansicht von in der Flüssigkeit glühenden Teilchen als inhaltlos charakterisiert.

Gegen die Annahme, dass es sich (z. B. bei Lophin) um Glühtemperatur übermolekularer Teile (wie sie also event. durchs Mikroskop zu sehen wären) handle, spricht die Erfahrung, dass die Farbe des Lichts selbst bei der Beimischung spektral färbender Substanzen (*Sr*, *Na*) nichts von der Spektralfarbe der Dämpfe zeigt, dass das Glühen oft irreversible Zersetzungen hervorrufen würde, deren Produkte bis jetzt nie nachgewiesen werden konnten. Vor allem aber spricht gegen die erwähnte Annahme, dass eben nichts für sie spricht.

Ferner könnte die Anwesenheit „aktiven Sauerstoffs" als Ursache zur Entstehung zersetzlicher Superoxyde wohl nur deshalb zur Phosphoreszenz disponieren, weil diese Superoxyde sich so rasch bilden und so rasch zerfallen können (bildlich ausgedrückt: aus strukturchemischen Gründen). Für diese Rolle der Reaktionsgeschwindigkeit sprechen die vom Autor selbst erwähnten Tatsachen, dass bei der Oxydation der Ölsäure Sauerstoff stärker leuchtet als Luft, Hydroperoxyd stärker als Sauerstoff, ferner die von ihm selbst herangezogene Parallele mit der

Verbrennung[1]), ganz abgesehen von den früher bekannten Tatsachen. Die aufhellende Wirkung des Umschüttelns, die nach einiger Zeit wieder verschwindet, suchte er in „Störungen der Molekularbewegung", wo es sich doch ganz offenbar bloss um einen langsamen Verbrauch beim Umschütteln „mechanisch" absorbierten, vielleicht auch in feinen Bläschen in der Flüssigkeit gebliebenen Sauerstoffs handelt. Zur Bestätigung der Annahme diskreter leuchtender Teilchen hat R. selbst keine Versuche gemacht. Seine Arbeiten fanden zum Teil Bestätigung durch eine Untersuchung von Perkin[2]). Er fand, dass Äther, auf 260° erhitzt, eine bläuliche leckende Flamme zeigt, die Papier nicht schwärzt, Schwefelkohlenstoff nicht entzündet (wohl aber ein Streichholz, nach einiger Zeit), dass Acetaldehyd eine ähnliche, Methylalkohol gar keine, die andern primären einwertigen, gesättigten Alkohole bis zum Amylalkohol nur Spuren einer derartigen Flamme gaben. Pentan zeigte eine schwache, Hexan eine stärkere, Heptan eine noch hellere Flamme u. s. f. bis zum Paraffin. Benzol und seine Homologen, Phenol, Kresol leuchteten nicht beim Erhitzen, Propionsäure ein wenig, Buttersäure heller, Stearinsäure bei 250°, bei 290° gab sie eine blaue Flamme. Bei Ölsäure erschien die Flamme erst bei 310°. Olivenöl, Leinöl und Wachs verhielten sich wie Ölsäure. Benzoë-, Zimt- und Phtalsäuren leuchteten nicht, Walrat[3]) von 130° an, bei 300° erschienen kleine Flammen, bei 360° trat Entzündung ein.

Lachowicz[4]) fand 1882, dass Phenanthrenchinon beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung an der Luft leuchtet. K. Heumann[5]) beobachtete bei auf 180° erhitztem Schwefel eine weissliche Phosphoreszenzflamme, in der sehr niedere Temperatur herrschte. Papier bräunte sich nicht darin. Ph. Lenard und M. Wolf[6]) haben festgestellt, dass Pyrogallol bei der Oxydation mit Luft zu leuchten vermag. E. Fahrig[7]), dass ozonhaltiges Wasser unter Lichtentwicklung mit manchen andern Flüssigkeiten reagiert. Letztere Beobachtung wurde später von M. Otto[8]) gleichfalls angestellt und auf Oxydation orga-

---

[1]) Loc. cit. 321. 324.

[2]) Journ. Chem. Soc. **41**, 363. — Ber. d. d. chem. Gem. **15**, 2155.

[3]) Davy, siehe Gmelin, Handbuch der Chemie **8**, 179.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 332 (1882).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 139—144 (1882).

[6]) Wied. Ann. **34**, 918—925 (1888); auch Eders Photogr. Mitteilungen 1887, 344. — Eders Jahrbuch für Photographie 1889, 347; 1891, 289.

[7]) Chem. News **62**, 39—40 (1890).

[8]) Compt. rend. **123**, 1005—1007 (1896).

nischer Substanzen zurückgeführt. Wasserstoffsuperoxyd[1]) zerfällt unter Leuchten, wenn es auf feinverteiltes Ag_2O, Pb_3O_4, PbO_2, MnO_2, Ag, Pt, Os aufgetropft wird. Bekannt ist schon lange das Leuchten bei der Einwirkung von Chlorgas auf heisse konzentrierte Ammoniaklösung. Endlich ist möglicherweise noch zur Ch. L. zu zählen die Flamme des Schwefelkohlenstoffs, deren kontinuierliches Spektrum schon von H. C. Dibbits[2]) bemerkt, deren Temperatur von Frankland zu 149°, von E. Pringsheim[3]) zu weniger als 150° angegeben wird. H. B. Dixon und E. J. Russell[4]) liessen ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft bei 230° gegen eine Glasplatte strömen und beobachteten hierbei ein Leuchten unter Oxydation des Schwefelkohlenstoffs. Die eigentliche Verbrennung findet erst bei 232° statt.

Endlich machte Trautz[5]) Angaben über Chemilumineszenz bei Einwirkung von Brom auf Ammoniak, Perchlorsäure auf Kalkhydrat, Monobromschwefel auf konzentrierte Ätzkalilösung, ferner bei Oxydation von fettsauren Salzen, Fettsäureestern, Aldehyden, aromatischen Verbindungen, die Stickstoff im Ring enthalten, mehrwertigen Phenolen und Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen. Im besondern wurde als stark lumineszent hervorgehoben die Oxydation von Amarin oder andern organischen Stoffen in alkalischer Lösung mit Chlor- oder Bromwasser[6]), z. B. Acetanilid, Diphenylamin, Tannin, Gallussäure, Pyrogallol, Acenaphten, Anthracen, Phenanthren, Chinolin, Carbazol, Papaverin. Ferner wurde daselbst eine ausserordentlich helle Lumineszenzerscheinung beschrieben, die bei gleichzeitiger Oxydation von Pyrogallol und Formaldehyd mit Hydroperoxyd auftritt. Genaueres über letztere Erscheinung enthält eine Arbeit von Trautz und Schorigin[7]), in der Lumineszenz beschrieben wird, die bei meist mit Hydroperoxyd bewirkter Oxydation folgender Stoffe in alkalischer oder auch in manchen Fällen in schwach saurer Lösung auftritt:

---

[1]) O. Dammer, Handbuch der anorg. Chemie **1**, 431.

[2]) Pogg. Ann. **122**, 497—545 (1864).

[3]) Wied. Ann. **49**, 347—365 (1893).

[4]) Chem. News **79**, 234 (1899).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, 593—596; auch Zeitschr. f. wissensch. Photographie und Photochemie II, 217 (1904). — Vortrag, gehalten auf der Jahresversammlung der deutschen Bunsen-Ges. Bonn a./Rh.

[6]) Steht nicht im Bericht über den Vortrag: Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, 593 ff.

[7]) Zeitschr. f. wissensch. Photogr. und Photochemie **3**, 121—130 (1905).

Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Traubenzucker, Vanillin.

Brenzkatechin, Eikonogen, Metol, Pyrogallol, Tannin, Gallussäure, α- und β-Naphtol, β-Oxynaphtoesäure.

Bei gemeinsamer Oxydation von Aldehyden und Phenolen war das Leuchten weit heller. Es leuchteten so auch Phloroglucin, Hydrochinon, Resorcin, Adurol, Methylendipyrogallol.

H_2O_2 in alkalischer Lösung oxydiert ferner unter Leuchten:

Äthylalkohol, Benzil, *o*-Kresol, α-Naphtylamin, Nitrodioxychinolin, Chrysen, Anthracen, Carbazol, Amarin, Lophin; ohne Leuchten aber die folgenden:

Amylalkohol, Glycerin, Mannit, Aceton, Acetessigester, Vanillin, Kaliumxanthogenat, Chinolin.

Diese letztern leuchten hell beim Erwärmen mit festem Natriumsuperoxyd.

Es folgen dann noch einige Bemerkungen über die Oxydation der Lösung von Amarin in alkoholischem Kali, von Phosphor in Eisessig an der Luft.

Endlich hat M. Guinchant[1]) bei der Einwirkung von Chlorkalk, Natriumhypochlorit, Kalium- oder Natriumhypobromit auf Oxamid, Harnsäure, Ammoniumrhodanid, Ammoniak, Asparagin Leuchten[2]) beobachtet. Dabei wurde das Oxydationsmittel zum oxydablen Stoff gefügt. Guinchant erklärt das Licht durch Zersetzung von kleinen Chlorstickstoffmengen, die bei umgekehrter Mischungsfolge nachweisbar sind, da sie sich dann anreichern können.

Unbewiesen bleibt, dass bei umgekehrter Zusatzfolge keine andern Reaktionen eintreten, unerklärt das Leuchten bei Hypobromit, wie auch, dass Natriumamalgam in Berührung mit Hypobromit leuchtende Wasserstoffblasen entbindet. Hier wäre die intermediäre Existenz von Bromoxyden, die unter Lumineszenz zerfallen, wohl eine Annahme, die der Prüfung wert wäre.

B. Experimenteller Teil.

1. Methodisches.

Zu mischende Flüssigkeiten wurden in kleinen Bechergläsern von hoher Form (so dass die Gestalt des Flüssigkeitsvolumens sich möglichst der Kugelform, die Oberfläche also dem Minimum näherte) möglichst

[1]) Compt. rend. 1905, 1170—1171.

[2]) Analog meinen Oxydationsversuchen mit Chlor- und Bromwasser vgl. S. 70.

rasch zusammengegossen und einmal umgeschwenkt. Gase wurden durchgejagt. Feste Körper liess man mit flüssigen reagieren in Form feinen Pulvers oder in erbsengrossen Stücken, wobei die Flüssigkeit aufgetropft oder die Stückchen oder das Pulver in sie eingetragen wurden. Dies macht, wie überhaupt jeder Unterschied in der Aufeinanderfolge von Zusätzen, beträchtliche Unterschiede in der Intensität des Lumineszenzlichts aus. Es tritt meist in den ersten Sekunden während des Zusetzens auf, um in wenig Sekunden wieder zu verschwinden. Durchleiten von Gasen usw. leuchtet selbstverständlich dauernd.

2. Die untersuchten Fälle.

Brom in konzentriertes wässeriges Ammoniak eingetragen, zischt heftig, die Flüssigkeit leuchtet. Bei etwa 100° leuchtet Bromdampf mit Ammoniakgas in fahlem Licht. Das Leuchten von Chlor mit Ammoniak ist schon bekannt.

Konzentrierte Lösungen von Chlormonoxyd in Wasser leuchten bei allen möglichen Oxydationen, die man mit ihnen vornimmt.

Beim Zerfall von Hydroperoxyd hat man schon früher manchmal Leuchten beobachtet.

Zersetzt man es rasch in 30%iger Lösung durch Eingiessen in siedendes Wasser oder siedende Kalilauge, so tritt kein Licht auf. Ebensowenig beim Übergiessen von Kaliumpercarbonat mit konzentrierter Salpetersäure, wohl aber beim Auftröpfeln der Säure.

Auch das Leuchten von Phosphor und manchen Phosphorderivaten ist bekannt. Bei Oxydation von 50%iger unterphosphoriger Säure mit 30%igem Hydroperoxyd leuchtet sie jedoch nicht. Es treten heftige Explosionen auf.

Ebensowenig leuchtet Phosphortrichlorid, Pentachlorid oder Pentabromid bei der Hydrolyse in heissem Wasser, auch nicht in kaltem.

Chlorierung und Bromierung von Schwefel bei niederer Temperatur, Hydrolyse von Monochlorschwefel durch Wasser oder Kalilauge ist nicht von Leuchten begleitet, wohl aber Hydrolyse von Monobromschwefel, wenn er in konzentriertes Ammoniak oder konzentrierte Kalilauge eingetropft wird. Bei umgekehrter Zusatzrichtung bleibt das Leuchten aus.

Die Lumineszenz von Kalium und Natrium in Luft wurde schon erwähnt. Es sei hinzugefügt, dass Sauerstoff, Chlor, Brom- und Joddampf statt Luft angewendet, gleichfalls unter Lichtentwicklung mit den beiden Metallen reagieren (ohne „Verbrennung“). Das Leuchten des Natriums in Joddampf ist leicht zu beobachten, wenn man Natrium-

stücke auf siedender äthylalkoholischer Jodlösung schwimmen lässt. Bei Anwendung der erwähnten Gase und etwas höherer Temperatur lässt auch Lithium und Calcium ein Leuchten bemerken von orangegelber Farbe.

Einleiten von Chlor in Ätzkali oder Ätznatron (geschmolzen) erzeugt einen grünlichen Lichtschein. Wie weit hier K. L. vorliegt, bleibt unsicher. Unter Leuchten verlaufende Neutralisationen wurden im Abschnitt II erwähnt.

Hierbei ist nur noch zuzufügen, dass Einwerfen der Hydroxyde in die Säuren kaum oder gar nicht, ferner, dass Auftropfen von Perchlorsäure auf Kalkhydrat schwach grünliches Licht hervorbringt.

Kein Leuchten wurde beobachtet bei der Oxydation von Hydroxylaminchlorhydrat; beim Eintragen der Kristalle in 30%iges Hydroperoxyd; beim Eingiessen kalt gesättigten Bromwassers in eine heisse, mit festem Kaliumhydroxyd gekochte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat; beim Eingiessen von 30%igen Hydroperoxyd in eine heisse Hydroxylaminlösung; bei der Zersetzung von Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte; bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf Kali-, Natronlauge, Calcium- oder Baryumhydroxyd, von konzentrierter kalter Perchlorsäure auf Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Baryumhydroxyd; von kalter konzentrierter Flusssäure auf Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Lösung von Calciumchlorid; von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Kaliumchlorat, Bleibromat; bei der noch so stürmischen Zersetzung von Ammoniumnitrat beim Erhitzen; der Fällung gesättigter Kaliumchloridlösung mit konzentrierter Kieselfluorwasserstoffsäure, von konzentrierter Chlorcalciumlösung mit Kaliumcarbonatlösung, von Calciumphosphatlösung in Salzsäure mit Kaliumcarbonatlösung.

Bei Auflösung von Metallen, Sulfiden, Sulfiten, Nitriten und Carbonaten in Säuren nicht allzu hoher Konzentration, sowie bei Umwandlung verschiedener Modifikationen ineinander, wie Quecksilberjodid, Ammoniumnitrat und viele andere Stoffe sie zeigen, wurde ein Leuchten nie bemerkt.

Weit öfter zeigen organische Reaktionen sich von Leuchten begleitet. Die Versuche hierüber sind im folgenden tabellarisch wiedergegeben.

Einleiten der Gase in eine Lösung von Brom in Bromkalium (300 g H_2O, 100 g KBr, 100 ccm Br_2) (im folgenden abgekürzt Br. Br. K.) gab dieselben Erscheinungen, wie Brom selbst. Die Versuche mit Acetylen und den beiden Halogenen wurden auch mit variierten Konzentrationen ausgeführt. Siehe Abschnitt „Konzentration". Es ist nicht unwahr-

Tabelle 1.

	Eingeleitet Chlor (bei 60°)	in Brom (bei 60°)
Methan	—	—
Äthylen	—	—
Acetylen	fahles, grünlich gelbes Licht, oft glänzende Entflämmung. Bei Verdünnung mit CO_2 ruhiger, gelbgrüner Schein.	ebenso, wie in Chlor. Entflammt nicht so leicht, leuchtet etwas mehr grün. Licht nur im Gasraum

Tabelle 2.

	Hexane	Vaseline	Paraffin
An der Luft erhitzt	—	—	Wenig unter dem Siedepunkt an der Luft weisses Licht
Mit festem *KOH* zum Sieden erhitzt, mit Luft geschüttelt	—	Helles, weisses Licht	Helles, weisses Licht
Mit alkoholischem *KOH* erhitzt, mit Luft geschüttelt	—	—	—
Hierzu Bromwasser	—	—	
Zur siedenden Substanz *BrBrK*	—	—	
„ „ „ $HClO_3$ 1·12 sp. G.	—	—	
„ „ „ H_2O_2 30 %	—	—	
„ „ „ HNO_3 rauchend	—	—	
„ „ „ Bromwasser	—	—	

Tabelle 3.

	Aluminiumcarbid	Calciumcarbid
An der Luft erhitzt	—	—
Als feines Pulver in siedendes H_2O geschüttet	—	—
Ebenso in siedendes *KOH*. 1·4 spez. Gew.	—	—
„ „ 30 %iges H_2O_2	—	Schwacher Lichtschein
„ „ heisses Chlorwasser		—
„ „ „ *BrBrK*		Sehr schwaches Leuchten
„ „ „ Bromwasser		Heller, grüner Schein
„ „ „ Perchlorsäure. 1·12 spez. Gew.		—
Als feines Pulver eingegossen in heisse Chlorsäure. 1·12 spez. Gew.	—	Glänzendes, grünes Leuchten, das den ganzen Gasraum erfüllt und umherzustäuben scheint
„ „ Bromsäure. 1·12 spez. Gew.	—	Etwas schwächeres Licht als bei Anwendg. v. Chlorsäure
„ kalte Salpetersäure. 1·47 spez. Gew.	—	—
„ heisse Chromsäure 30 %	—	—
„ kalte konzentr. *HCl*	—	—
„ „ methylalkoholische *HCl*	—	—
„ „ konzentr. NH_3	—	—

scheinlich, dass Spuren von Luft für die Erscheinungen wesentlich sind. Quantitative Erforschung wird soeben versucht, ist aber sehr langwierig und mit Schwierigkeiten verknüpft.

Zum Leuchten bei Calciumcarbid ist hinzuzufügen, dass es sich hier um Reaktionen von Acetylen handelt, die unter Lichtentwicklung verlaufen. Bei Zusatz von Br. Br. K. wird fast alles entstehende Acetylen in nächster Nähe seines Entstehungsorts in das Halogenadditionsprodukt, vielleicht zum Teil auch in Oxydationsprodukte verwandelt, so dass der Ort, wo Leuchten auftreten kann, nur sehr klein ist. Anders bei Bromwasser, wo eine auf grössere Räume verteilte Reaktion stattfindet, die infolgedessen viel mehr nach aussen strahlt.

Dieser Erscheinung einer Optimumkonzentration aus wahrscheinlich derartigen räumlichen Ursachen (wobei durch Absorption und Reflexion im reagierenden Gebilde Verluste an Licht bedingt werden können) werden wir noch öfter begegnen.

Der glänzendgrüne Lichtschein bei Anwendung von Chlorsäure ist nicht von hoher Temperatur begleitet. Man kann unbedenklich während der Reaktion die Hand in den Lichtschein halten.

Tabelle 4.

	Erhitzt mit Natrium	Erhitzt mit Kaliumamalgam	Erhitzt mit Natriumamalgam
Tetrachlormethan	—		
Bromäthyl	—	—	—
Jodmethyl	—	—	—
Jodäthyl	—	—	—

Da im folgenden noch häufig Reaktionen betrachtet werden, wo die T. L. zeigenden Salze, Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und Natriumchlorid entstehen können, so wird dabei jeweils angegeben werden, ob sie ausfielen.

In den Versuchen der zwei folgenden Tabellen brachte Umkehrung der Zusatzfolge flüssiger Zusätze jedes eventuell sonst entstehende Leuchten zum Verschwinden.

Beim Einleiten von Chlor in Methylalkohol entsteht eine hellgrüne, durch Hitze nur langsam, in Sonnenlicht aber sehr rasch verbleichende Flüssigkeit. Ebenso erhält man mit Äthylalkohol eine grünliche Lösung, die auch im Licht sehr rasch farblos wird, aber auch in der Hitze sich schnell entfärbt. Äthylalkoholische Bromlösung bleicht gleichfalls im Licht und in der Wärme sehr rasch aus.

Die in der Tabelle beschriebenen Reaktionen wirkten sämtlich nicht auf den Calciumsulfid-, Calciumwolframat- oder Baryumplatincyanürschirm.

Tabelle 5.

	An der Luft erhitzt. Für sich allein mit Luft geschüttelt	Mit festem Kaliumhydroxyd an der Luft erhitzt u. geschüttelt	Mit Natrium unter Luftabschluss bei der Siedetemperatur des Alkohols (Methyl-Äthyl usw.)
Methylalkohol	—	—	—
Äthyl „	—	—	—
Propyl „	—	—	—
Isopropyl „	—	—	
Isobutyl „	—	—	—
Amyl „	—	Leuchten deutlich (*Radziszewski*)	—
Cetyl „	Bei 100° merkliches, bei 189° sehr helles Leuchten	Helles Leuchten (wie Phosphor)	
Allyl „	—	—	
Glycerin	—	—	

Heiss	Mit Chlor, (eingeleitet oder als Chlorwass.)	Brom, Bromwass. oder *BrBrK*	Jod oder *JJK*	*HCl* (eingeleitet oder konz. Salzsäure)	$KClO_3$ + konz. Salzsäure	PCl_5
Methylalkohol	—	—	—	—	—	—
Äthyl „	—	—	—	—		—
Propyl „	—	—	—	—	—	
Isopropyl „	—	—				
Isobutyl „	—	—	—	—	—	
Amyl „	—	—	—	—	—	
Allyl „	—	—				

(*JJK* ist eine Lösung von 300 g H_2O, 100 g *KJ*, 100 g J_2.)

Heiss	Mit Chlorsäure 1·12 sp. G.	Bromsäure 1·12 sp. G.	H_2O_2 3 %	H_2O_2 30 %	$K_2C_2O_6$ in fester Form
Methylalkohol	—	—	—	—	—
Äthyl „	—	—	—	—	—

Heiss	Mit HNO_3 1·5 sp. G.	HNO_3 rauchend	$KMnO_4$ kaltgesätt. mit 10 % H_2SO_4	$Na_2Cr_2O_7$ kaltgesätt. mit 10 % H_2SO_4
Methylalkohol	—	—	—	—
Äthyl „	—	—	—	—
Propyl „	—	—		
Isobutyl „	—	—		
Amyl „	—	—		

Tabelle 6.

Alkoholate und alkoholische Alkalien.

Heiss	Mit Luft geschüttelt	Hierzu 30 %iges H_2O_2
Methylalkohol		
kalt gesättigt mit *KOH*	—	Schwaches Leuchten
mit Natrium	—	Sehr schwaches Leuchten
mit Ammoniak	—	—
Äthylalkohol		
kalt gesättigt mit		
Kaliumhydroxyd	—	Seltenes, schwaches Leucht.
Natrium	—	Sehr schwacher Schein
Ammoniak	—	
n-Propylalkohol		
kalt gesättigt mit		
Kaliumhydroxyd	—	Kaum sichtbarer Schein
Natrium	—	Sehr schwacher Schein
Ammoniak	—	
Isopropylalkohol		
kalt gesättigt mit *KOH*	—	
Isobutylalkohol		
kalt gesättigt mit *KOH*	—	Helles, grünliches Licht
Natrium	—	
Ammoniak	—	
Amylalkohol		
kalt gesättigt mit *KOH*	Deutliches Leuchten (*Radziszewski*)	Helles, grünliches Leuchten
Natrium	Schwaches Leuchten	Sehr deutliches Leuchten
Ammoniak	—	—
Cetylalkohol		
in äthylalkoholischem Kali gelöst	Schwaches Leuchten (*Radziszewski*)	Heller Schein
Allylalkohol	—	
kalt gesättigt mit *KOH*	(*Radziszewski*)	Heller Schein
Glycerin		
kalt gesättigt mit *KOH*	—	Schwaches, deutliches Leuchten. Schäumt sehr. Kein Niederschlag
Mannit		
in äthylalkoholischem Kali gelöst	Schwaches Leuchten (*Radziszewski*)	Deutliches Leuchten heller als nur mit Luft

Heiss	Chlor eingeleitet	Kalt gesättigtes Chlorwasser zugefügt
Methylalkohol		
kalt gesättigt mit *KOH*	Dauerndes Leuchten während des Einleitens. Vor allem leuchtet der trübe Schaum von *KCl* u. $KClO_3$	Ziemlich helles, dauerndes Leuchten. Niederschlag von *KCl* und $KClO_3$
Natrium	Kaum merkliches Leuchten. *NaCl* und $NaClO_3$ fallen aus	—
Ammoniak	—	—

Heiss	Chlor eingeleitet	Kalt gesättigtes Chlorwasser zugefügt
Äthylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	— In Kälte oder Wärme kein Leuchten. *KCl* und $KClO_3$ fallen aus	— *KCl* und $KClO_3$ fällt aus
Natrium	— *NaCl* und $NaClO_3$ fallen bei beiden aus	—
n-Propylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	— *KCl* und $KClO_3$ fallen aus	—
Natrium	— *NaCl* u. $NaClO_3$ fällt aus	Sehr schwacher Lichtschein. Kein Niederschlag
Isopropylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*		—
Isobutylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	— *KCl* und $KClO_3$ fallen aus	Schwaches Leuchten. Kein Niederschlag
Natrium	Wenn sehr heiss, schwach leuchtend, auch im Dampfraum. *NaCl* und $NaClO_3$ fallen aus	— *NaCl* und $NaClO_3$ fallen aus
Amylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	Verstärkt das Leuchten	Verstärkt d. Leuchten kaum merklich. Kein Niederschlag
Natrium	Wenn sehr heiss, schwere weisse, leucht. Dämpfe. Reiben des Niederschlagss von *NaCl* und $NaClO_3$ unter der Flüssigkeit ruft weisse sofort wieder verlöschende Entflammungen hervor	1—2 Sekunden nach dem Zusatz deutliche Steigerung des Leuchtens an der Zusatzstelle
Allylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*		Helles Leuchten. Kein Niederschlag
Glycerin kalt gesättigt mit *KOH*		— Kein Niederschlag

Heiss mit Zusatz von	*BrBrK* kalt	(Methyl-, Äthyl- usw.) alkoholischer Bromlösung; kalt	Bromwasser kalt gesättigt, kalt
Methylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*			Helles Leuchten. Grünlich. *KBr* u. $KBrO_3$ fallen aus
Natrium	— *NaBr* u. $NaBrO_3$ fällt aus		Schwacher Lichtschein Kein Niederschlag
Ammoniak			—
Äthylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	—	— *KBr* und $KBrO_3$ fällt aus	—
Natrium	— *NaBr* u. $NaBrO_3$ fällt aus		— Niederschlag
Ammoniak	— Niederschlag		—

Heiss mit Zusatz von	*BrBrK* kalt	(Methyl-, Äthyl- usw.) alkoholischer Bromlösung; kalt	Bromwasser, kalt gesättigt, kalt
n-Propylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*			Heiss: Schwaches Leuchten. *KBr* u. $KBrO_3$ fallen aus
Natrium	— Zischen. Niederschlag		Helles Leuchten Kein Niederschlag
Isopropylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*			Etwas helleres Leuchten als bei *n*-Propylalkohol
Isobutylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	— Niederschlag	— Niederschlag	Helles Leuchten, Niederschlag
Natrium	— Niederschlag	— Niederschlag	Schwaches Leuchten, Niederschlag
Ammoniak	— Niederschlag		
Amylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	— Zischen		Schwaches Leuchten, Kein Niederschlag
Natrium	Nach anfangs sehr heftiger Reaktion helles, ziemlich andauerndes Leuchten an der Einflussstelle Niederschlag		Nach anfangs sehr heftiger Reaktion ziemlich helles Leuchten. Kein Niederschlag
Ammoniak	— Niederschlag		
Cetylalkohol in äthylalkoholischem Kali	Schwaches Leuchten, Niederschlag		
Allylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*			Helles Leuchten, kein Niederschlag
Glycerin kalt gesättigt mit *KOH*			— Kein Niederschlag
Mannit in äthylalkoholischem Kali			Deutliches Leuchten, kein Niederschlag

Heiss mit Zusatz von	*JJK*	Methyl-, Äthyl- usw.- alkoholischer *J*-Lösung
Methylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	Leuchten heller als bei Chlorwasser, schwächer als bei Bromwass. Leuchtet noch nach der Mischung. Niederschlag	Leuchten, wie bei *JJK* (die Jodlösung darf nicht allzu konzentriert sein, da sie sonst zu viel Licht absorbiert)
Natrium	Leuchten ist weit schwächer als bei vorigem	Deutliches Leuchten, kein Niederschlag
Ammoniak		— Niederschlag
Äthylalkohol kalt gesättigt mit *KOH*	— Niederschlag (z. T. Jodoform)	Schwaches Leuchten, Niederschlag (z. T. Jodoform)
Natrium	— Niederschlag (z. T. Jodoform)	— Kein Niederschlag

Heiss mit Zusatz von	*JJK*	Methyl-, Äthyl- usw.- alkoholischer *J*-Lösung
n-Propylalkohol	— (auch heiss)	—
kalt gesättigt mit *KOH*	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag
Natrium	— (auch heiss)	—
	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag
Isopropylalkohol	— (auch heiss)	—
kalt gesättigt mit *KOH*	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag
Isobutylalkohol	Deutliches, ziemlich dauerndes Leuchten. Kein Niederschlag	
kalt gesättigt mit *KOH*		
Natrium	—	—
	Niederschlag	Kein Niederschlag
Amylalkohol	Nach der ersten stürmischen Reaktion deutlich anhaltendes (durch die ganze, klare Flüssigkeit) Leuchten	Helles, anhaltendes, grünliches Leuchten. Kein Niederschlag
kalt gesättigt mit Natrium		

Heiss mit Zusatz von	*JJK*
Allylalkohol	An der Zusatzstelle helles Leuchten. Kein Niederschlag
kalt gesättigt mit *KOH*	
Glycerin	—
kalt gesättigt mit *KOH*	Kein Niederschlag

Methylalkohol.

Heiss mit Zusatz von	Kalt, gesättigt mit		
	KOH	*Na*	NH_3
$HClO_4$ 1·12 spez. Gew.	—	—	
	Niederschlag	Niederschlag	
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.	Anfangs schwaches, dann stärk. Leuchten. Niederschlag	Helles Leuchten. Kein Niederschlag	— Kein Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	Stärkeres Leucht. als bei $HClO_3$. Niederschlag	Schwächeres Leuchten, als bei $HClO_3$. Niederschlag	— Niederschlag
HJO_3 1·1 spez. Gew.		—	
		Niederschlag	

Äthylalkohol.

Heiss mit Zusatz von	Kalt gesättigt mit	
	KOH	*Na*
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.		Deutliches Leuchten. Kein Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	—	Deutliches Leuchten. Kein Niederschlag
	Kein Niederschlag	
HJO_3 1·05 spez. Gew.		—
		Niederschlag

n-Propylalkohol.

Heiss mit Zusatz von	Kalt gesättigt mit *KOH*	Kalt gesättigt mit *Na*
$HClO_4$ 1·12 spez. Gew.	— Niederschlag	Beim Zufügen zum kalten Propylat sehr schwaches Leuchten. Kein Niederschlag
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.	Schwaches Leuchten. Niederschlag	Helles Leuchten. Kein Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	Schwaches Leuchten. Niederschlag	Helles Leuchten. Kein Niederschlag
HJO_3 (festes Pulver)	— Niederschlag	

Isobutylalkohol.

$HClO_4$ 1·12 spez. Gew.	Anfangs sehr schwaches, dann helles Leuchten. Niederschlag	— Kein Niederschlag
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.	Helles, dauerndes Leuchten. Niederschlag	Helles Leuchten. Kein Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	Helles, dauerndes Leuchten. Kein Niederschlag	Sehr schwaches Leuchten. Kein Niederschlag

Amylalkohol.

$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.		Ziemlich helles Leuchten durch die ganze klare Flüssigkeit
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	Schwaches Leuchten. Niederschlag	Heller als Chlorsäure, nur an der Einflussstelle. Anfangs schwach. Klar

Cetylalkohol.

Heiss mit Zusatz von	Gelöst in äthylalkoholischem Kali
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.	Sehr helles grünliches Leuchten. Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	Wie Chlorsäure

Allylalkohol.

Heiss mit Zusatz von	Kalt gesättigt mit *KOH*
$HClO_4$ 1·12 spez. Gew.	— Niederschlag
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.	Bei raschem Zusatz lokales Leuchten. Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	Wie Chlorsäure

Glycerin.

Heiss mit Zusatz von	Mit *KOH* kalt gesättigt
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.	— Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	— Niederschlag

Methylalkohol.

	Kalt gesättigt mit	
Zum kalten Alkoholat Zusatz von	*KOH*	*NH*$_3$
HNO$_3$ 1·47 spez. Gew.	—	—
		Kein Niederschlag
H$_2$*SO*$_4$ konzentriert	—	—
	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag

Äthylalkohol.

	Kalt gesättigt mit		
Zum kalten Alkoholat Zusatz von	*KOH*	*Na*	*NH*$_3$
HNO$_3$ 1·47 spez. Gew.	—		—
	Niederschlag		Niederschlag
H$_2$*SO*$_4$ konzentriert		—	
		Niederschlag	

***n*-Propylalkohol.**

Zum kalten Alkoholat Zusatz von	Kalt gesättigt mit *KOH*
H$_2$*SO*$_4$ konzentriert	—
	Niederschlag

Isobutylalkohol.

Kalt mit Zusatz von	Kalt gesättigt mit Natrium
H$_2$*SO*$_4$ konzentriert	—
	Niederschlag
Heiss mit Zusatz von	
40 %igem *NaClO*$_3$	Schwaches, ziemlich dauerndes Leuchten. Niederschlag

Amylalkohol.

Kalter Zusatz von	Kalt gesättigt mit *KOH*
H$_2$*SO*$_4$ konzentriert	Leuchten, das anwächst, dann abnimmt. Niederschlag

Cetylalkohol.

Zusatz von	Heiss, in äthylalkoholischem Kali gelöst
40 %igem *NaClO*$_3$	—
	Niederschlag

Allylalkohol.

Heiss mit Zusatz von	Kalt gesättigt mit *KOH*
30 %igem *CrO*$_3$	—
	Niederschlag
KMnO$_4$ kalt gesättigt mit 10 %igem *H*$_2$*SO*$_4$	—
	Niederschlag
40 %igem *NaClO*$_3$	—
	Niederschlag

Äthyläther[1]) leuchtet nicht, wenn er mit Chlor oder Brom bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln behandelt wird.

Die folgenden Tabellen betreffen Reaktionen von Aminen und Aldehyden, die mit Lumineszenz verbunden sein können.

[1]) Siehe Perkin l. c.

Tabelle 7.

Heiss bei	$C_2H_5.NH_2.HCl$	$n\ C_3H_7NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$ 33% in Wasser	$n.(C_3H_7)_2NH$	$(CH_3)_4NCl$
Einleiten von Chlor			—		
Zusatz von Bromwasser			— Kein Niederschlag		
Zusatz von Chlorsäure 1·12 spez. Gew.		— Kein Niederschlag	Ziemlich schwaches Leuchten. Kein Niederschlag	Sehr kurzes schwaches Leuchten. Kein Niederschlag	
Bromsäure 1·12 spez. Gew.		— Kein Niederschlag		— Kein Niederschlag	
Konzentrierte Salzsäure		— Kein Niederschlag			
Hydroperoxyd 30%			— Kein Niederschlag		
In konz. wässeriger heisser Lösung mit Zusatz von Br. Br. K	—				
In heisser konz. Lösung in konz. Kalilauge: Chlor eingeleitet					—
Zusatz von Bromwasser					Schwaches deutliches Leuchten. Kein Niederschlag
Chlorsäure 1·12 spez. Gew.					— Kein Niederschlag
Bromsäure 1·12 spez. Gew.					Schwaches Leuchten. Kein Niederschlag
Zur heissen Lösung in äthylalkoholischem Kali: Bromsäure 1·12 spez. Gewicht	— Kein Niederschlag				

Tabelle 8.

Heiss	Formaldehyd	Paraformaldehyd	Acetaldehyd	Paraldehyd
An der Luft erhitzt	—	—	—	—
An der Luft erhitzt mit *KOH*	Schwaches Leuchten	Deutliches Leuchten. Bräunt sich	Sehr kurzes, schwaches Leuchten	
In konzentrierter wässeriger Kalilauge gelöst, heiss, dazu: $HClO_3$ 1·12 spez. Gew.		— Niederschlag		
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.		— Niederschlag		
H_2O_2 30%		Helles Leuchten		
In heissem alkoholischen Kali: mit Luft geschüttelt	Helles Leuchten	Helles Leuchten. Bräunt sich	Sehr kurzes, schwaches Licht. Wird tiefbraun	Helleres Licht als bei Acetaldehyd
Dazu Chlorwasser		Zerstört das Leuchten. Niederschlag	—	
Bromwasser	Verstärkt d. Leuchten	Wie Chlorwasser	—	Deutliches Licht
JJK		Kalt, wie Chlorwasser; heiss: kurzes Leuchten. Niederschlag		
Chlorsäure 1·12 spez. Gew.			—	
Bromsäure 1·12 spez. Gew.			—	
In alkoholischem Kali gelöst mit Zusatz von: äthylalkoholischem *HCl*		— Niederschlag		
H_2O_2 30%	Helles Leuchten	Helles Leuchten	Sehr helles Licht. Schäumt. Die braune Flüssigkeit wird hellgelb	Helles Leuchten
Kaliumpersulfat	Helles Leuchten	Helles Leuchten		
Zum reinen, heissen Aldehyd, Zusatz von:			—	
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.			Verpuffungen	
konz. H_2SO_4			—	
30% CrO_3			—	

Fortsetzung von Tabelle 8.

Heiss	Chloralhydrat	Butylchloralhydrat
An der Luft zum Sieden erhitzt, mit Luft geschüttelt	—	—
Mit *KOH* geschmolzen, mit Luft geschüttelt	—	—
Mit äthylalkoholischem Kali erhitzt, mit Luft geschüttelt	—	—
Hierzu: Chlorwasser	—	—
Bromwasser	Leuchten schwach	Sehr schwaches, kurzes Leuchten. Die trübe Flüssigkeit wird dabei plötzlich klar
JJK	— Niederschlag	— Niederschlag
$HClO_3$ 1·12 spez. Gew.	— Niederschlag	— Niederschlag
$HBrO_3$ 1·12 spez. Gew.	—	—
H_2O_2 30%	Schwaches Leuchten. Schäumt	Nur sehr schwaches Leuchten

Manche von den Versuchen über Aldehyde hat schon Radziszewski angestellt[1]). Die Reaktion $H \cdot COH + NaOH \rightarrow NaCOOH + H_2$[2]) zeigt kein Leuchten bei Beschleunigung durch Kupferoxydul oder auch bei Zusatz von Hydroperoxyd (von 30%).

Kein Leuchten tritt auf, wenn man Acetylchlorid mit kaltem oder heissem Wasser, kalter oder heisser Kalilauge, kaltem konzentrierten Ammoniak zersetzt oder es mit Anilin reagieren lässt (Bildung von Acetanilid im letzten, Hydrolyse von CH_3COCl in den erstern Fällen).

Ferner bei Behandlung folgender Substanzen mit heissem alkoholischen oder wässerigen Kali und Luft oder Zusatz von Bromwasser dazu: Acetamid, Asparagin, Kaliumnatriumtartrat, Furfurin, Schleimsäure, Ferrocyankalium, Persulfocyansäure, Kaliumxanthogenat, symmetrischer Diphenylharnstoff oder Diphenylthioharnstoff, Harnsäure.

Von Interesse ist, dass gerade die Chlorierung von höhern Fettsäuren unter Leuchten verläuft, während die der niedern Glieder der Reihe lichtempfindlich ist.

Laktose, Glukose und Dextrin leuchten, ebenso wie das für Rohrzucker schon bekannt war, vor ihrer Entflammung an der Luft, nicht bei Behandlung mit alkoholischem Kali und Luft oder Bromwasser in der Hitze.

[1]) Siehe Abschnitt II.

[2]) nach Vorschrift von Löw, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 144.

Pyrrol in heissem alkoholischen Kali gelöst, leuchtet nicht, wenn mit Luft geschüttelt, bei Zusatz von Bromwasser, *BrBrK* oder Hydroperoxyd (30%).

Imidazol in heisser, wässeriger Lösung leuchtet nicht beim Einleiten von Chlor, in heissem alkoholischen Kali gelöst nicht, wenn es mit Luft geschüttelt oder mit Bromwasser versetzt wird, schwach bei Zusatz von Hydroperoxyd (30%).

Von zwei Derivaten des Imidazols, dem Amarin und Lophin, ist schon lange bekannt, dass sie (infolge von Oxydation) in alkoholischem Kali gelöst bei etwa 65° an der Luft hell leuchten. Später zu erwähnende Gründe bewogen mich, stärkere oder rascher wirkende Oxydationsmittel anzuwenden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern. Zusatz von Hydroperoxyd (30%) verstärkt den Effekt schon sehr, besser wirkt ein Zusatz von Chlor- oder Bromwasser. Der Versuch eignet sich zum Demonstrationsexperiment.

2 g Amarin in 40 ccm möglichst farblosem alkoholischen Kali (kalt gesättigt) gelöst, wird auf einmal mit 40 ccm kalt gesättigtem Chlor- oder Bromwasser oder alkoholischer Jodlösung versetzt. Es entsteht ein bei Chlorwasser blaugrünes, bei Bromwasser gelbgrünes, bei Jodlösung gelbweisses, intensives Leuchten, das selbst bei Auerlicht sich noch als flutende Fluoreszenz bemerklich macht. Es entsteht ein starker Niederschlag. Die Temperatur der Amarinlösung sei etwa 80°, die des Bromwassers ca. 20—30°. Lophin zeigt dieselben Erscheinungen. In neutralen Lösungen erscheint kein Leuchten. Mit Kaliumhydroxyd an der Luft geschmolzen, verbreitet Amarin, wie Lophin, einen hellen Schein. Auch ohne *KOH* leuchtet die Schmelze durch Oxydation in Luft, heller in Sauerstoff oder Chlor.

Die beträchtliche Lumineszenzverstärkung bei Anwendung alkoholischen Kalis mit Bromwasserzusatz bewog mich, dieses Oxydationsmittel in so weitgehendem Umfang anzuwenden, wie das in vorliegender Arbeit geschehen ist[1]).

Nitroderivate geben damit aus verständlichen Ursachen kein Leuchten.

Weit häufiger noch, als aliphatische Stoffe, leuchten damit Benzolderivate[2]).

Chlorierung oder Bromierung von Benzol oder Toluol mit Zusatz von rotem Phosphor oder Jod oder 7% Phosphorpentachlorid in der Hitze gab keine Lumineszenz. Der Calciumsulfid-, Zinksulfid-, Calciumwolframat- und Baryumplatincyanürschirm blieb unbeeinflusst. Ebenso verhält sich Nitrierung von Benzol oder Toluol.

[1]) Weiteres hierüber s. Abschn. IV. [2]) Benzol usw. s. Radziszewski, l. c.

Tabelle 9. Fettsäuren.

Fettsäuren	An der Luft erhitzt	Mit festem *KOH* erhitzt	In Chlor erhitzt	In methylalkoholischem Kali heiss mit Luft geschüttelt
Ameisensäure				
Kaliumsalz	—	—		—
Ammoniumsalz	—			
Essigsäure, frei			—	
Kaliumsalz	—			—
	Selbst bei 360°			
Natriumsalz	Schwaches Leuchten auch ohne Gegenwart von Luft bei 340°	Leuchtete nicht stärker als beim Erhitzen für sich		
Ammoniumsalz	—			
Lithiumsalz	Wie das Natriumsalz			
Valeriansäure		—		—
Ammoniumsalz				
Palmitinsäure, frei	Bei 180° merkliches, bei 250° sehr deutlich. Leuchten. Färbt sich braun	Sehr helles Leuchten	Helleres Leuchten als in Luft	—
Stearinsäure, frei	Bei 150° helles Leuchten	Sehr helles Leuchten	Helleres Leuchten als in Luft	
Natriumsalz	Bei 200° sehr helles Leuchten		Helleres Leuchten als in Luft. Entzündet sich leicht	
Wachs, Cerotinsäure	Bei 120° sehr deutliches Leuchten	Helles Leuchten bei 170°	Wird braunschwarz	
Chinesisches Wachs	Bei 120° deutlich. Leuchten		Helles Leuchten	—
Cerotinsäurecerylester			Wird braunschwarz	
Monochloressigsäure	—	—	—	—
Chlorisokrotonsäure	—	—		—
Erukasäure	Mässiges Leuchten bei 170°	Schwaches Leuchten bei 170°	—	Sehr schwacher Lichtschein
			Selbst bei 210°	
Milchsäure	—	—		
Kalksalz	Schwaches Leuchten b. 400°			Sehr schwaches
Rizinusöl	Bei 260° deutlich. Leuchten	Bei 180° helles Leuchten		Leuchten
Pyrotraubensäure	—	—		—
Oxalsäure	—	—		—
Bernsteinsäure	—	—		—
Sebacinsäure	—			

Fortsetzung der Tabelle 9. Fettsäuren.

Zu:	Zusatz von			In konzentrierter wässeriger Kalilauge gelöst, heiss					Hierzu:
	Chlorwasser	Bromwasser	*JJK*	Bromwasser	*JJK*	$HClO_4$ 1·12 sp. G.	$HClO_3$ 1·12 sp. G.	$HBrO_3$ 1·12 sp. G.	H_2O 30 %
Ameisensäure Kaliumsalz	— Kein Niederschlag	Sehr kurzes schwaches Licht. Kein Niederschlag		— Kein Niederschlag			In sehr alkalischer Lösung lokal schwaches Leuchten		— Kein Niederschlag
Ammoniumsalz				— Kein Niederschlag		— Kein Niederschlag	— Niederschlag	Schwacher Schein	—
								Kein Niederschlag	
Essigsäure Kaliumsalz		Deutliches Leuchten		Deutliches Licht. Kein Niederschlag					
Natriumsalz		Deutliches Leuchten		Deutliches Leuchten. Kein Niederschlag					
Valeriansäure Ammoniumsalz				Leuchten bloss bei Anwesenheit von NH_3 in der Lösung					
Palmitinsäure, frei	Recht deutliches Leuchten	Helles Licht. Kein Niederschlag	Schwaches Licht	Sehr schwaches Leuchten Kein Niederschlag	—	—	Lokal mässig leuchtend. Niederschlag	— Kein Niederschlag	Schwaches Licht. Kein Niederschlag
					Kein Niederschlag				
Wachs		Sehr schwaches, kurzes Leuchten. Niederschlag	Ganz schwaches Leuchten Niederschlag						
Chines. Wachs	Sehr schwaches Leuchten	Helles Licht							
	Kein Niederschlag								

Monochloressigsäure	—	Schwaches Licht						
Chlorisokrotonsäure		Kein Niederschlag						
Erukasäure	Schwaches deutliches Licht		Helles Licht.					Helles Leuchten. Schäumt sehr
	Kein Niederschlag							
Milchsäure Kalksalz		Helles Licht	—	—		—	—	Schwaches Leuchten.
			Kein Niederschlag			Kein Niederschlag		
Rizinusöl		Kein Niederschlag						Helles Licht
Pyrotraubensäure		—	—					
Oxalsäure		Sehr schwaches Leuchten					—	—
Bernsteinsäure		—						—

	Heisse, reine, wässerige Lösung				Heiss, für sich mit:		
	für sich:	mit Zusatz von:					
	mit *KOH* und mit Luft	Bromwasser	$HClO_3$ sp G. 1·12	$HBrO_3$ sp. G. 1·12	HNO_3 sp. G. 1·47	HNO_3 rauchend	$KMnO_4$ kalt gesätt. mit 10% H_2SO_4
Ameisensäure Ammoniumsalz			—	—			
			Kein Niederschlag				
Valeriansäure Ammoniumsalz		—	—	—	—	—	
Erukasäure	—						
Milchsäure	—						
Rizinusöl	Helles Licht						
Pyrotraubensäure							
Oxalsäure							—

Tabelle 10.
Anilin und verwandte Stoffe.

Heiss	An der Luft erhitzt	Mit *KOH* erhitzt	*Cl* eingeleitet	Mit alkoholischem *KOH* und Luft	Dazu Bromwasser	H_2O_2 30%
Anilin	—	—	—	—	—	Schwaches Leuchten
o-Toluidin				—	—	
p-Toluidin		—		—	—	
p-Xylidin				—	—	
Acetanilid	Bei 304° in Luft von gewöhnlichem Druck nicht unter 40 mm *Hg* leuchtend wie Acetanilid	—		—	—	
Methacetin		Helles Leuchten		—	Schwaches Leuchten	
p-Nitroacetanilid				—	—	
p-Dibromacetanilid				—	—	
m-Chloracetanilid				—	—	Schwaches Leuchten

Heiss	An der Luft erhitzt	Mit *KOH* geschmolzen	In heissem alkoholischen Kali	
			mit Luft	Bromwasser
Benzanilid	Deutliches Leuchten, wenn geschmolzen	Helles Leuchten	—	—
p-Acettoluid			—	—
Diphenylamin			Deutliches Leuchten	Zerstört das Leuchten
m-Phenylendiamin			—	—

Tabelle 11.
Diphenyl, Naphtalin, Anthracin usw.

	An der Luft erhitzt	Mit *KOH* geschmolzen	In heissem alkoholischen Kali	
			mit Luft	mit Bromwasser
Diphenyl	Sehr schwaches Leuchten	Deutliches Leuchten	—	Schwaches Leuchten
Carbazol			—	sehr helles, grüngelbes Licht

Benzoïn			—	—
Benzil			Deutliches Licht	Helles Licht
Naphtalin		—	—	—
α-naphtalinmonosulfosaures *Na*			—	—
β- „ „			—	—
α-Naphtol			—	—
β-Naphtol			—	—
β_1-β_3-α_4-naphtoldisulfosaures *Na*			—	—
α-Oxynaphtoesäure			—	—
Äthylidendi-β-naphtylenoxyd			—	—
Acet-α-naphtalid			—	—
β-Naphtylamin			—	—
β-Dinaphtylamin	Leuchtet sehr schwach bei 483°		Deutliches Licht	Sehr helles Leuchten
Acenaphten	--	Grünliches Leuchten	—	Helles Leuchten, auch mit Chlorwasser
Anthracen		Grünliches Leuchten	—	Helles Leuchten, auch mit Chlorwasser
Bibromanthracentetrabromid			—	—
Anthrachinon			—	—
Phenanthren		Grünliches Leuchten	—	Helles Leuchten, auch mit Chlorwasser
Reten			—	—
Fluoren			—	Schwaches Leuchten
Chrysen			—	Deutliches Leuchten

	In wässerigem *KOH*		Alkoholische Lösung mit Bromwasser	Lösung in alkoholischem Kali mit H_2O_2 30%
	an der Luft	mit Bromwasser		
α-Naphtol	—	—		
β-Naphtol	—	—		
Acenaphten			—	—
Anthracen			—	
Phenanthren			—	
Carbazol			—	

Tabelle 12.
Heterocyklische Verbindungen.

Heiss	An der Luft erhitzt	Dazu Bromwasser (event. zur alkohol. Lösung)	mit *KOH* erhitzt, mit Luft geschüttelt	Mit alkoholischem Kali an der Luft geschüttelt	Dazu Bromwasser	Chlor eingeleitet
Pyridin	—	—	—	—	—	—
α-*β*-Pyridindicarbonsäure		—				
Chinolin		—	Deutlich leuchtend	—	Helles Leuchten. Niederschlag	
α-Oxychinolin				—	Ziemlich helles Leuchten. Kein Niederschlag	
o-Oxychinolin	—		—	—	—	
Chinolin-*o*-sulfosaures *Na*				—	—	
o-*ana*-Dinitrochinolin				—	—	
o-Oxäthyldinitrochinolin				—	—	
ana-Amido-*p*-methylchinolin				—	Helles Leuchten	
o-Toluchinolin			Deutlich leuchtend	—	Helles Leuchten	
Papaverin	Deutlich leuchtend		HellesLeuchten	—	Helles Leuchten, die vorher trübe Lösung wird plötzlich klar	
Akridin				—	Schwaches Leuchten	—
Akridinchromat				—	Weit heller als Akridin	
Phenylakridin				—	Wie Akridin	
Phenyl-*β*-naphtakridin				Deutlich leuchtend	Verstärkt das Leuchten nur wenig	

Phenylhydrazin und sein Dicyanid, ferner Benzol-meta-disulfosaures Natrium, Sulfanilsäure, Phenol, Resorcin, Hydrochinon leuchten mit alkoholischem Kali und Luft oder Bromwasser nicht in der Hitze. Resorcin und Hydrochinon leuchten auch nicht beim Schmelzen mit *KOH* und Schütteln mit Luft.

Die zu photographischen Zwecken benutzten Amidophenole und eine Reihe anderer Entwicklungssubstanzen leuchten mitunter in alkalischer Lösung[1]), solange die Lösung nur wenig oxydiert ist, an der Luft. Vielleicht haben wir hier die Ursache zu suchen für die Schleier, die so oft die Folge der Verwendung ganz frisch bereiteten Entwicklers sind. Geringe Mengen von Superoxyden genügen oft, um ein kurzes Leuchten entstehen zu lassen, und sie können sich leicht in der Alkalilösung finden, die bei der Verwendung zum Entwickler gesucht wird.

Kein Leuchten entsteht bei Behandlung folgender Stoffe mit heissem alkoholischen Kali und Luft oder Bromwasser: Thymol-*p*-sulfosaures Kalium, Benzylalkohol, Benzoesäure, Calciumazobenzoat, Zimtsäure, Salicylsäure, Gallussäure, Cumarin, Benzophenon.

Das Leuchten des Benzaldehyds ist schon zur Genüge bekannt. Zusätze von Bromwasser, Hydroperoxyd (30%), oder auch Natriumsuperoxyd, steigern auch hier die Helligkeit sehr. Ebenso verhält sich Hydrobenzamid.

Alkaloide, wie Piperin, Phloridzin, Chinin, Cinchonin, Cinchonidin leuchten nicht bei Behandlung mit heissem alkoholischen Kali und Luft oder Bromwasser.

Man könnte vermuten, dass sämtliche erwähnten Fälle, wo bei Oxydation ein Leuchten auftritt, nur auf drei Ursachen zurückgeführt werden könnten. Einmal auf die Bildung eines Niederschlags von Bromkalium, die dann erfolgen kann, wenn das momentan entstehende Bromat durch Anwesenheit oxydierbaren Stoffs zu Bromid reduziert wird; anderseits auf Oxydation intermediär entstehender Aldehyde (die ja notorisch Leuchten zeigen). Endlich wird in vielen Fällen durch das Alkali Ammoniak frei gemacht, was mit dem vorhandenen oder zugefügten Halogen unter Lumineszenz reagiert. Es sprechen gegen den ersten Einfluss eine ganze Anzahl Vorgänge, wo trotz der Reduktion des Bromats kein Leuchten auftritt (z. B. auch wenn Natriumsulfit statt organischen Stoffs verwendet wird), sowie Auftreten von Licht in klar bleibenden Flüssigkeiten. Letzterer Gegengrund könnte übrigens entkräftet werden, wenn nachgewiesen wird, dass an der Zusatzstelle

[1]) Trautz und Schorigin, loc. cit.

momentan Niederschläge entstehen, die sich sofort wieder auflösen, wobei K. T., T. L. und Lyolumineszenz in Betracht käme. Die zweite Erklärungsweise, die Aldehyde als die Lichtträger bezeichnet[1]), tut den Tatsachen Zwang an. Wohl leuchten häufig Reaktionsgemische, in denen Aldehyde oxydiert werden, und viele der erwähnten verdanken sicher ihr Licht zum Teil diesem Vorgang, doch sind drei Gegengründe schwerwiegender Art. Einmal variieren die Helligkeiten ausserordentlich, z. B. leuchtet Amarin weit stärker als Benzaldehyd in beliebigen Konzentrationen unter vergleichbaren Bedingungen (hier könnte man aber katalytische Beeinflussung der Benzaldehydoxydation durch die andern Produkte der Spaltung des Amarins annehmen); anderseits und dies ist wichtiger, leuchten auch Verbindungen bei der Oxydation unter Umständen, wo die intermediäre Entstehung von Aldehyden kaum anzunehmen ist (Fettsäuren). Beispiele hierfür liegen in den angeführten Versuchen vor. Ein dritter Gegengrund ist schliesslich wohl auch noch die Tatsache, dass auch Chlorierung und Bromierung, sowie Addition von Chlor und Brom mit Leuchterscheinungen bei tiefer Temperatur verbunden sein kann, also nicht ganz singuläre Dinge vorliegen[2]).

Es ist durch diese kurze Übersicht von Reaktionen bereits gezeigt, dass zahlreiche Mannigfaltigkeiten hinsichtlich der Bedingungen der Ch. L. vorhanden sind, und dass hier in der Tat ein grosses (so gut, wie unbearbeitetes) Gebiet vorliegt. Weitere Ausdehnung dieser Versuche würde den Rahmen einer einzigen Darstellung weit überschreiten, und es werden sich daher an diese Arbeit die Forschungen auf dem Gebiet der Ch. L. in Form systematischer Einzeluntersuchungen chemischer Reaktionen anzuschliessen haben.

3. Einfluss der Temperatur.

Da die Gebilde, die lumineszieren, vor allem die, deren Lumineszenz (Ch. L.) der Untersuchung einigermassen zugänglich ist, im allgemeinen heterogene Systeme sind [im strengen Sinn sind alle heterogen, die nicht vollkommen von vollkommenen Spiegeln umschlossen sind (siehe Abschnitt V.)], so ergibt sich, dass die Menge des von einem Gebilde bestimmten Volumens ausgestrahlte Licht ceteris paribus von seinen räumlichen Verhältnissen ausserordentlich stark abhängt.

Betrachten wir einen konkreten Fall. Wir nehmen eine stark absorbierende Flüssigkeit und giessen dazu eine andere von kleinerm

---

[1]) siehe u. a. Radziszewski, loc. cit.

[2]) Weitere Schlüsse aus den Versuchen siehe Abschnitt V.

Absorptionsvermögen (für das entstehende Lumineszenzlicht), die mit der erstern unter R. L. reagiert. Es wird sich dann ein gewisser Volumanteil des Gebildes vorwiegend aus der zweiten Flüssigkeit zusammensetzen, und beide werden ineinander diffundieren. Dort, wo infolge dieser Diffusion ein Optimum der Konzentration (in Beziehung auf die Lumineszenzintensität[1]) erreicht wird, und das wird vor allem eine bestimmte Zone sein, wird vor allem Licht erzeugt. Die Breite dieser Zone wird der Diffusionsgeschwindigkeit proportional, der Reaktionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional sein, sofern die R. L. nicht bei verschwindend kleinen Konzentrationen der reagierenden Stoffe ihr Maximum hat. Erfahrungsgemäss ist letzteres durchaus nicht der Fall. Im Gegenteil.

Der zweite Faktor, der hier Beachtung verdient, ist die Totalreflexion und Absorption, die die Menge des nach aussen dringenden Lichtes verändern und von den räumlichen Verhältnissen der beiden Flüssigkeiten, sowie noch von andern Grössen abhängen. Absorption wirkt im allgemeinen schwächend. Totalreflexion wird bei scharf definierten Unstetigkeitsflächen, wie beim Auftreten von Gasblasen leicht grossen, vermindernden Einfluss üben können, wogegen, zum Teil infolge des umgekehrten Verhältnisses der Brechungsquotienten der beiden Phasen beim Auftreten von Kristallen der Effekt im allgemeinen verstärkt wird.

Bei den beschriebenen Versuchen zeigt sich nun folgendes. Steigerung der Temperatur liess das Leuchten immer heller werden bis zu einem Maximum, dann nahm es ab, doch, wie genauere Beobachtung lehrte, nur an Dauer und lokaler Ausbreitung; die Intensität nahm noch weiter zu, bis die beiden Flüssigkeiten unter starkem Schäumen und Knattern, also unter heftiger Gasentwicklung aufeinander einwirkten. Im letztern Fall war so gut wie kein Leuchten mehr zu sehen.

Anders alle Gebilde aus einer festen und einer Gasphase (Metalle in Sauerstoff und Chlor). Hier stieg die Leuchtintensität weit rascher als die Temperatur (immer frische Flächen vorausgesetzt!).

Ganz ebenso verhielten sich die Systeme mit einer flüssigen und einer Gasphase (Cetylalkohol, Fettsäuren, Diphenylamin in Luft, geschmolzene Metalle und Fettsäuren in Halogenen). Es wurde ein enormes Ansteigen der Helligkeit mit der Temperatur beobachtet, wenn stets frische Substanz verwendet wurde (bei Natrium ist dies nicht nötig, da das Reaktionsprodukt sich in Natrium nicht löst). Sie wurde zunächst in mit Stickstoff oder Kohlendioxyd gefülltem Raum auf die betreffende Temperatur

[1]) Die erfahrungsgemäss eine Funktion der Konzentration ist.

gebracht und dann erst der Wirkung des reagierenden Gases ausgesetzt. Sogar ohne diese Massregel stieg die Intensität trotz starken Wachsens des Absorptionsvermögens rascher als die Temperatur. Gase, die aufeinander wirkten (Luft + Schwefelkohlenstoffdampf, Luft + Phosphordampf, Luft + Bromacetyliden, Chlor- oder Bromdampf + Acetylen), verhielten sich ihrer Mischbarkeit entsprechend, wie die (bei den Versuchen meist mischbaren) Flüssigkeiten, nur dass hier Absorption und Totalreflexion nicht in Betracht kommen. Dementsprechend gab es auch bei steigender Temperatur keine Optimumkonzentration oder Optimumtemperatur. Es leuchtete bei Gasreaktionen in niederer Temperatur das ganze Gasvolumen, in höherer Temperatur lokalisierte sich das Leuchten mehr und mehr, um schliesslich an der Einströmungsstelle des zweiten Gases eine leckende, fahle, ziemlich gleichförmig gefärbte („Phosphoreszenz" = besser) Lumineszenzflamme zu bilden, die bei unvorsichtiger Steigerung der Temperatur leicht zur heissen, wirklichen Flamme ausartete. Letztere, meist von hohem Glanz, zeigte verschiedene Zonen, entsprechend dem sehr hohen Temperaturgefälle, das in ihr vorhanden. Die Temperatur der „Phosphoreszenz"flamme ist sehr niedrig (siehe Abschnitt „Konzentration").

Man sieht, dass die Lumineszenzerscheinungen in Flüssigkeiten, sofern sie nur sehr lokal eingeschränkt an der Mischungsstelle auftreten, geradezu als flüssige Flammen in der Flüssigkeit bezeichnet werden könnten. Soweit geht die Ähnlichkeit der Erscheinungen.

Zu bemerken ist, dass selbst in den Fällen, wo Entflammung unter Flüssigkeiten verzeichnet ist, R. L. stattfinden wird, da das Licht bei den betreffenden Vorgängen eine grünweisse Farbe von ausserordentlichem Glanz aufweist, und so hohe Temperaturen wohl kaum unter den Flüssigkeiten auftreten, ohne mehr Geräusch und stärkere Veränderungen hervorzubringen.

4. Einfluss der Zusatzgeschwindigkeit.

Er ist sehr gross. Einmal liegen physiologische Schwierigkeiten vor. Das Auge hat keinen festen Punkt im Dunkeln, worauf es schauen, und auf den es einstellen kann. Es empfiehlt sich daher, bei diesen Untersuchungen anfangs nur wenig, aber dies wenige (des Zusatzes) rasch hinzuzufügen. Findet nun ein Leuchten statt, so wird das Auge von selbst auf den richtigen Punkt eingestellt und wird bei sofortigem, weiterm Zusatz dessen Wirkung mit voller Sicherheit feststellen können. Nach einiger Zeit freilich stellen sich mouches volantes usw. ein, gegen deren täuschende Wirkung nur wiederholte Versuche schützen. Die

ohne Zahlen angeführten Versuche über organische Reaktionen sind alle mindestens dreimal gemacht. Der primäre Einfluss der Zusatzgeschwindigkeit ist sehr gross. Je rascher ein Zusatz gemacht wird, je rascher er zugemischt wird (Konvektion wirkt ja wie Diffusion), desto mehr Licht wird in summa abgegeben.

5. Einfluss der Zusatzfolge.

In allen Versuchen, die mit alkoholischem Kali und Bromwasser angestellt wurden, zeigte es sich, dass ein Zusatz von alkoholischem Kali zur bromwässerigen Lösung kein Leuchten hervorbringt. Die Frage nach dem Einfluss der Zusatzfolge ist eine nach der Zusammensetzung des mitreagierenden Mediums, die sogleich erörtert werden wird.

6. Einfluss der Konzentration.

Hier gelten die Betrachtungen, die über den Einfluss der Temperatur angestellt wurden, soweit sie die Geschwindigkeit der Reaktionen betreffen. Flüssigkeiten, die unter Knattern, also unter heftigster Gasentwicklung aufeinander wirken, leuchten fast nie.

Besonders gut liess sich der Einfluss der Konzentration in den folgenden Fällen prüfen.

Chlor- oder Bromeinwirkung auf Acetylen. Es wurde folgende Vorrichtung benutzt: die Gase traten in wechselnden Konzentrationen im Glaszylinder zusammen. Wurde nun ein Gemenge von etwa ein Volumen Acetylen mit zwei Volumina Chlor erzeugt, so trat im allgemeinen sofort Entzündung ein unter starker Russabscheidung und Entstehung der sehr glänzenden, gelbleuchtenden, russenden Flamme. Durch Verringerung der Chlor- und Acetylenkonzentration konnte erreicht werden, dass an der Mündung der beiden Röhren eine fahle, grünliche, nicht russende und sehr schwach leuchtende Flamme auftrat. Ihre Temperatur konnte nicht hoch sein, da Papier sich darin kaum bräunte, feine Glasfäden nicht zum Glühen kamen, Quarzfäden ebensowenig. Wurden beide Gase zugleich verdünnt, so füllte sich der ganze Zylinder mit grünlichgelb leuchtendem Nebel, der mit weiterer Verdünnung schliesslich bis zur Unsichtbarkeit verblasste. Jede Konzentrationserhöhung beider Gase war von

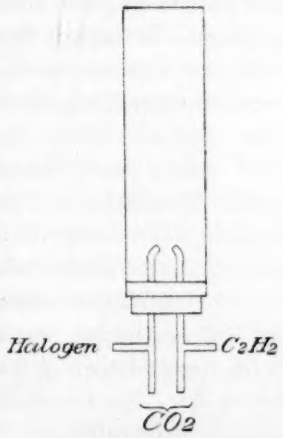


Fig. 1.

Erhöhung der Lichtintensität begleitet. Wurden beide Gase ziemlich verdünnt rasch in den Zylinder gejagt, so flackerte an seinem obern Ende die grünlichgelbe Lumineszenzflamme mit einer (mit geschwärztem Thermometer festgestellten) Temperatur von ca. 90°. Leider ist hier das Konzentrationsgebiet sehr klein, das sich zwischen der Konzentration erstreckt, wo man das Leuchten eben bemerkt, und da, wo das Gemisch entflammt.

Weiter erstreckt sich dies Konzentrationsgebiet sichtbarer R. L. für die Reaktion zwischen Bromdampf und Acetylen. Erhitzt man Brom in einem weithalsigen Kölbchen zum Sieden und führt Acetylen in den Dampf des Broms ein, so entsteht sogleich an der Mündung des Kölbchens die fahle Lumineszenzflamme von grosser Ausdehnung und ziemlicher Helligkeit. Man kann längere Zeit die Reaktion gehen lassen, ohne dass das Acetylen entflammt. Die Temperatur der fahlen Flamme wurde zu 70—80° bestimmt. Wurden die Gase verdünnter angewendet, so gelang es, sogar bis zu 50° herab sichtbare Flammen zu erhalten. Über das Spektrum siehe unten. Im übrigen gleicht die Erscheinung ganz der bei „Chlor und Acetylen" beschriebenen. Versuche, hier Messungen anzustellen über den engen Zusammenhang zwischen Konzentration und Leuchtintensität, sind wegen des doch relativ recht schwachen Leuchtens bis jetzt nicht erfolgreich gewesen, werden aber fortgesetzt. Spuren von Luft siehe Seite 75.

Die Oxydation von Natrium in Luft-Sauerstoffgemischen verlief, was Geschwindigkeit betrifft, der Sauerstoffkonzentration annähernd proportional. Im selben Mass ändert sich auch die Leuchtintensität. Die Versuche wurden so angestellt, dass eine Gasbürette mit Sauerstoff (verschiedener Konzentration) mit einem Absorptionsgefäss in Verbindung stand, das eine kleine Menge (ca. 10—20 g) Natrium enthielt und auf 100° erhitzt war. Durch Bewegen des Natriums konnte leicht die blanke Oberfläche mit dem Sauerstoff in Berührung gebracht werden. In allen Fällen stieg die Leuchtintensität des Natriums mit der Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs.

Bei sämtlichen organischen Stoffen, die beim blossen Erhitzen an der Luft leuchteten, wurden Absorptionsversuche mit abgestuften Sauerstoffkonzentrationen gemacht. Hier stieg, entsprechend der optischen Absorption, die Lumineszenzintensität anscheinend langsamer als die Sauerstoffkonzentration.

Alle Stoffe, die in alkalischer Lösung an der Luft leuchteten, erfuhren Steigerung der Leuchtintensität, wenn die Konzentration des Alkalis oder des Sauerstoffs erhöht wurde. Da es sich hier, sofern Luft zum Leuchten vonnöten ist, um Oxydation handelt, so erklärt sich

dies nur dann, wenn man in Betracht zieht, dass Oxydationen in alkalischer Lösung, entsprechend der Erhöhung des Reduktionspotentials der betreffenden Stoffe durch die Gegenwart von OH'-Ionen, im allgemeinen rascher verlaufen, als in sauren. In diesen Fällen ist der schon von mir angeführte[1]) Parallelismus zwischen Lumineszenzintensität und Reaktionsgeschwindigkeit gleichfalls deutlich.

Endlich haben Versuche mit abgestuften Hydroperoxydkonzentrationen von 3—30% und mit abgestuften Alkalikonzentrationen das gleiche Resultat ergeben. Erhöhung dieser die Oxydationsgeschwindigkeit bedingenden Konzentrationen (neben andern Faktoren selbstverständlich) erhöhte ausnahmslos in den in den Tabellen angeführten Fällen die Lumineszenzintensität.

Wir können zusammenfassend sagen: Jede Erhöhung der Konzentration eines der reagierenden Stoffe (wozu ja die OH'-Ionen in gewissem Sinn auch gehören), wodurch die R. G. grösser wird, machte in den bisher geprüften (zahlreichen) Fällen die Lumineszenzintensität grösser. Hierin liegt das Mittel, die bisher bekannte Anzahl lumineszierender Reaktionen noch bedeutend zu vergrössern.

7. Einfluss der Zusammensetzung des Mediums.

Weitaus die meisten von Leuchten begleiteten Reaktionen finden, soweit Oxydation in Betracht kommt, in stark alkalischen Flüssigkeiten statt, ganz wenige in neutralen und sauren. Auf eine Ursache dieser Erscheinung ist hingewiesen. Sehr geringe elektrolytische Dissociation ist dem Auftreten von R. L. nicht günstig. Wenigstens verliefen sonst Leuchten erzeugende Reaktionen hier nur mit sehr geringer Geschwindigkeit und ohne Leuchten.

Die Untersuchung des Einflusses der Dissociation wird, was Messungen betrifft, vielleicht in ganz wenigen Fällen möglich sein, wahrscheinlich aber sich als einstweilen undurchführbar erweisen, weil doch meist ziemlich hohe Konzentrationen oder komplizierte Gemische angewendet werden; und für diese ist ja eine Bestimmung der Dissociation noch nicht möglich.

8. Einfluss von Zusätzen.

Solche, die die Dissociation auf sehr kleine Beträge zurückdrängen, im besondern (bei Oxydationen) solche, die die Konzentration der OH'-Ionen klein zu machen streben, veringern die Gelegenheit zu Ch. L. sehr. Das Verhalten alkoholischer Ammoniake schliesst sich diesen Tat-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1904, 594; Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. 2, 218.

sachen an, ebenso, wie anderseits die in mancher Hinsicht bemerkenswerte Ausnahmestellung des Methylalkohols bei den Lumineszenzerscheinungen. Säuren, Basen, Salze, indifferente Stoffe ändern so lange die Erscheinungen nicht merklich, als sie Alkaleszenz und Dissociation nicht zu ändern geeignet und nicht selbst irgendwelche Lumineszenz hervorzubringen imstande sind.

Gemischte Leuchtgemische zeigen im allgemeinen, was Farbe und Helligkeit anbetrifft, die Superposition ihrer Einzelerscheinungen. Vermutlich handelt es sich bei dem Leuchten organischer Substanzen mit alkoholischem Kali (auch bei Bromwasser- usw. Zusatz) auch um eine Superposition von Licht zu den (hypothetischen, aber nach Analogie der andern Alkohole recht wahrscheinlichen) Lichtspuren, die von der Oxydation des Alkohols selbst herrühren.

Zusätze von Trübungen und Färbungen schwächen die Effekte entsprechend der Absorption und Reflexion.

IV. Das emittierte Licht.

Die Intensität variiert zwischen der Helligkeit, die eben noch dabei zu lesen gestattet, und den letzten wahrnehmbaren Spuren von Licht. Die Erscheinungen der K. L. sind, wie auch die meisten der T. L. von blendender Helligkeit, aber an sehr kleine Flächen gebunden.

Die Beurteilung der Helligkeit der R. L. wird sehr erschwert durch die oft nur geringe Dauer des Effekts.

Die dauernden Erscheinungen, wie die des Amarins in 65° warmer Lösung in Alkohol und Kali an der Luft lassen sich leicht zur Konstruktion einer äusserst konstanten Normallichtquelle verwenden. Man lässt die in einem Thermostaten vorgewärmte Lösung in dünner Schicht von etwa 2 cm Breite durch eine Rinne von möglichst vollkommen absorbierendem Material (platiniertes Platin oder Blei) fliessen und richtet gegen den Strom einen lebhaften, auf dieselbe Temperatur (65°) erhitzten Strom von Sauerstoff oder Chlor-Sauerstoffgemisch. Da die Konzentrationen alle konstant bleiben, so kann man eine gute Konstanz der Gesamterscheinung hervorbringen. Da alle Faktoren sich gut reproduzieren lassen, und die leuchtende Fläche (ein bestimmter Ausschnitt der gesamten) gleichförmig in fast weissem Licht leuchtet, so schien mir diese Lichtquelle zur Photometrie geringer Lichteffekte recht geeignet. Es steht zu erwarten, dass Phosphor oder Bromacetyliden in alkoholischer Lösung für grössere Lichtmengen brauchbare Stoffe abgeben werden.

Die Farbe der K. L. ist meist ein blendendes Violett oder Grünlichweiss. Die der Ch. L. ist meist grünlich, kann aber auch braun und

rötlich sein, letzteres bei mehrwertigen Phenolen[1]). Tief blaugrün ist das Leuchten von Amarin mit Chlorwasser, (Amarin in alkoholischem Kali gelöst, heiss), gelblichweiss ist im allgemeinen das bei Jodzusätzen. Durch Zusätze, die die Farbe des Reaktionsgemisches verändern, wird die Farbe, mit der es leuchtet, nicht sehr verändert, bloss wird die Intensität oft in einem Mass geschwächt, dass die Beurteilung der Farbe Schwierigkeiten bietet. Leuchtende Lophinlösung, der viel Fluoresceïn zugefügt ist, so dass sie im Tageslicht stark braungelb aussieht und glänzend fluoresziert, leuchtet im Dunkeln mit einem nur wenig nach Gelb verschobenen Farbton. Weit anschaulicher zeigt sich der geringe farbverschiebende Einfluss bei der Oxydation von Pyrogallol mit Formaldehyd und Hydroperoxyd[1]); Zusätze von Kaliumdichromat, Fluoresceïn, Jodjodkaliumlösung oder Alizarinblau (in alkoholischer Lösung) ändern die glühend rötliche Farbe des emittierten Lichts gar nicht, schwächen aber die Helligkeit. Starke Färbung mit Alizarinblau macht sie fast unsichtbar.

Die Farbe des Lumineszenzlichts ist also primär, nicht bloss durch sekundäre Absorption bedingt.

Zusätze von Stoffen, die vergast sehr bestimmte Spektralfarben ausstrahlen, Natrium-, Lithium-, Strontium-, Kupfer-, Baryumsalze ändern den Farbcharakter der Lumineszenzerscheinungen nicht merklich. Die Annahme glühender Flüssigkeitsteile spräche sehr für das Vorhandensein von Dampfbläschen und damit für die Möglichkeit der Färbbarkeit in der besprochenen Weise.

Spektroskopische Untersuchung war erfolgreich mit Spektroskopen à vision directe und war fast nur bei ziemlich weitem Spalt möglich. Die hellste, bis jetzt bei tiefer Temperatur (ca. 100°) in flüssigem Gemisch bekannte Lumineszenzerscheinung, das erwähnte Leuchten von Pyrogallol mit Formaldehyd und Hydroperoxyd[1]) konnte sogar mit engem Spalt untersucht werden und ergab ein völlig kontinuierliches Spektrum, das vom Rot bis zum Blaugrün gut sichtbar war, im Orange sein Helligkeitsmaximum besass. Im Gelb liegen die Maxima der gleichfalls kontinuierlichen Spektren von den Reaktionen: Chlor-Ammoniak, Brom-Ammoniak, Chlor-Acetylen, Brom-Acetylen, Wachs-, Palmitinsäure-, Cetylalkohol-Sauerstoff, Amarin in alkoholischem Kali-Bromwasser.

Kein bestimmtes Maximum konnte wegen der Schwäche des Effekts festgestellt werden bei den ebenfalls kontinuierlichen Spektren der K. L., die bei Arsentrioxyd und Strontiumbromat beobachtet werden

[1]) Siehe Trautz und Schorigin, loc. cit.

konnten. Spektrographien konnten von den stärksten Erscheinungen der Ch. L. und K. L. trotz achtstündiger Wiederholung vor einem grossen Spektroskop mit Kameraansatz nicht erhalten werden.

Ein farbverschiebender Einfluss der Temperatur- oder Konzentrationsänderung (soweit letztere nur einen der reagierenden Stoffe betraf) konnte einwandfrei bis jetzt nicht festgestellt werden, da mir ein Bolometer von genügender Empfindlichkeit zur Messung der Intensität der einzelnen Spektralbezirke nicht zur Verfügung steht. Die optische Wahrnehmung scheint auf einen solchen Einfluss zu deuten, was bei einfacher Konzentrationsänderung des reagierenden Stoffs befremdlich wäre.

Doch glaube ich, hier das Purkinjesche Phänomen als Fehlerquelle nicht hoch genug in Anschlag bringen zu können, weil mit der Konzentrationsveränderung auch stets eine Helligkeitsänderung Hand in Hand geht.

Auffallend ist es, dass gerade die Flüssigkeiten, die die hellste Ch. L. zeigen, eine entschiedene Farbveränderung nach Blau zu erleiden scheinen, wenn sie von rotem Licht (Rubinglaslicht) beleuchtet werden. Als sicher möchte ich dies besonders bei dem erwähnten Pyrogallolleuchten hervorheben. Im zweiten Stadium dieser Reaktion, wenn der erste Schaum sich gelegt hat, leuchtet die Flüssigkeit im Dunkeln weiss (doch zu schwach zu spektroskopischer Untersuchung), in rotem Licht blau, wie Petroleum. Im Tageslicht wird sie im ersten Stadium glänzend ziegelrot, im zweiten farblos. Ähnlich verhält sich leuchtende Amarinlösung, die mit Bromwasser versetzt im Dunkeln gelbgrün, bei rotem Licht mehr blaugrün zu sein scheint. Die meisten der hierauf geprüften Ch. L.-Erscheinungen, wie vor allem die der K. L. wirken erregend auf einen unbelichteten Calciumsulfidschirm[1]), selbst wenn sie sehr schwach und rasch vorübergehend sind, falls der Schirm stark abgekühlt ist (in Eis). Das emittierte Licht wird offenbar vom Schirm aufgespeichert, während dem Auge viele Lichtspuren durch Akkommodation usw. verloren gehen. Die Annahme besonderer unsichtbarer Strahlen hierfür erscheint überflüssig. Es kann sich um Licht von sichtbarer Natur, aber sehr geringer Amplitude handeln, das dann beim Erwärmen des Schirms in kürzerer Zeit mit höherer Amplitude emittiert wird. „N^{IV}-Strahlen bei chemischen Vorgängen finden vielleicht z. T. hierdurch natürliche Interpretation. Hierüber später.

Keine einzige Lumineszenzerscheinung wirkte merklich auf den

[1]) Sehr schwache R. L.- oder K. L.-Erscheinungen werden wohl optisch nicht mehr bemerkt, doch vielleicht (in der Kälte) durch Phosphoreszenzverstärkung (siehe *N*-Strahlen).

Calciumwolframat- oder Baryumplatincyanürschirm oder aufs Elektroskop. Etwaige Beeinflussungen des letztern sind noch ganz unsicher, weil innerhalb der Fehlergrenzen.

Da die Mannigfaltigkeit der R. L.-Erscheinungen eine so grosse ist, und die Bedingungen chemischer Reaktionen fast unermesslich variiert werden können, so steht zu erwarten, dass, wenn irgendwo, so auf diesem Gebiet, noch wesentlich neue Strahlenarten werden entdeckt werden können. Es wird dazu unerlässlich sein, die Beziehungen zwischen Emission und Absorption fluoreszierender Stoffe in viel weiterm Umfange zu erforschen, als es bisher geschehen ist, und nunmehr alle möglichen Vorgänge auf Erregung von Fluoreszenz, Durchdringung verschiedener Stoffe (also Transformation und Absorption) und photochemische Wirkung zu untersuchen in den verschiedensten Systemen.

Es schien mir von Interesse, die stärksten R. L.-Erscheinungen auch auf *N*-Strahlen zu prüfen. Ich habe zunächst einige Versuche über die *N*-Strahlen nach Blondlots Angaben[1]) und nach denen von J. Meyer gemacht, die sich im folgenden beschrieben finden.

Versuche über *N*-Strahlen.

Ein Auerbrenner ohne Zylinder wurde durch ein Rohr (siehe Fig. 2) betrachtet. Das runde Rohr *A* aus Messing (6·5 mm Wandstärke) von der Gesamtlänge 30 cm erweitert sich im mittlern Teil zu einem weitern von quadratischem Querschnitt *B*, dessen obere Seite um ein Gelenk bei *e* sich aufklappen lässt und in Doppelfalzen schliesst. Wenn das Rohr so aufgeklappt ist, lässt sich bei *e* eine mit phosphoreszierendem Calciumsulfid oder einem andern leuchtenden Sulfid bedeckte Platte — aus Karton — einschieben, die Schicht nach *f* zu gerichtet. Als leuchtende Schichten wurden solche aus grüner oder violetter Leuchtfarbe von Schuchardt, Görlitz, aus Calciumsulfid mit Wismut- oder Kupferzusatz, aus Strontiumsulfid oder Baryumsulfid mit Kupferzusatz (bereitet nach den Vorschriften von

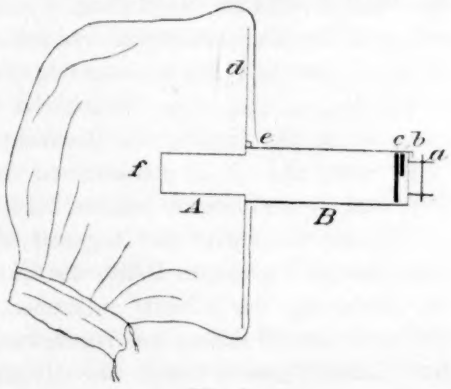


Fig. 2.

[1]) Les rayons „N." Paris 1904.

Klatt und Lenard) verwendet. Da J. Meyer[1]) angibt, dass Opalglas für *N*-Strahlen undurchlässig sei, so wurde die obere Hälfte des quadratischen Leuchtschirms durch ein 3 mm dickes Stückchen Opalglas *b* vor den Strahlen geschützt, die durch das Aluminiumblech *a* dringen sollten. Es wurden Aluminiumbleche von 0·02 mm und 0·01 mm Dicke benutzt. Das Auge des Beschauers befand sich bei *f* und war durch einen den ganzen Kopf einhüllenden Sack aus dreifachem, schwarzem Satin, sowie durch die 35 cm im Durchmesser haltende geschwärzte Messingscheibe *d* vor Licht geschützt. Der ganze Apparat war innen mit Mattschwarz überzogen. Das ganze Rohr *B* war zum Schutz gegen die Handwärme mit dickem Filz überzogen. Der Stutzen mit der Aluminiumblende schaute wohl auch durch ein Loch in einer Bleiplatte auf die Lichtquelle. Später wurde die Bleiplatte weggelassen, da ihre Anwesenheit oder Abwesenheit nichts änderte. Nachdem der Untersuchende in diesem Sack mindestens $^1/_2$ Stunde das Auge der Dunkelheit angepasst hatte, wurde der gerade eben noch leuchtende Sulfidschirm eingesetzt. Er wurde vorher einfach durch Anzünden eines Streichholzes in etwa 1 m Entfernung erregt. Sowie das leuchtende Quadrat für die Stäbchenschicht eben noch sichtbar war, wurde vom Assistenten eine gläserne Küvette mit einer 2 cm dicken Wasserschicht vor den Auerbrenner gestellt, das Rohr des Beobachters auf den Brenner gerichtet und in dieser Stellung durch ein Stativ, ohne die Nähe der Hand, festgehalten, so, dass nur noch 15 cm Entfernung zwischen der Aluminiumblende und dem Auerstrumpf lagen. Der Assistent zog nun bald die Küvette weg, bald schob er sie vor. Jedesmal wurde die von ihm ohne Wissen des Beobachters gemachte Veränderung, sowie die Angabe des Beobachters, ob das leuchtende Quadrat heller wird, und ob es insbesondere eine Teilung in ein oberes dunkleres und in ein unteres helleres Feld erkennen lässt, aufgezeichnet.

In der Tat trafen die Angaben über Verstärkung des Leuchtens, besonders an der untern Hälfte des Quadrats, in etwas mehr Fällen mit der Entfernung der Küvette zusammen, als es nicht damit zusammentraf, so unter 36 Fällen, wo Verstärkung hätte eintreten sollen, 21 mal. Bei diesem Versuch wurde die Aluminiumblende von 0·01 mm Dicke benutzt. Näheres Heranrücken an den Brenner verstärkte die Erscheinung. Mein Verdacht, dass es sich bei meinen Beobachtungen nur um langwellige Strahlen handle, wurde hierdurch bestärkt, umsomehr, als Zwischenschieben eines weitern Aluminiumbleches von 0·5 mm Dicke keine Aufhellung mehr zu bemerken erlaubte. Die grosse Anzahl von Be-

[1]) Compt. rend. **138**, 896—897.

obachtungen, die in der beschriebenen Weise angestellt wurden, zeigte, dass die Beeinflussung nicht durch abwechselndes Sehen mit Stäbchen- oder Zapfenschicht, noch auch durch zufällige Wärmeschwankungen oder zufällige physiologische Empfindlichkeitsschwankungen des Auges bedingt war, denn sie ging über die mathematische Wahrscheinlichkeit eines Zufalls hinaus.

J. Meyer[1]) gibt an, dass wässerige Salzlösungen, nicht aber Wasser selbst, die *N*-Strahlen aufsaugen, fortleiten und wieder abgeben, so z. B. Kochsalzlösung. Es wurde daher folgende Abänderung des Apparats vorgenommen. In die rechteckige Kammer wurde ein Glasrohr von 35 mm Weite eingelegt, auf das vorn ein Aluminiumblech von 0·02 mm aufgekittet war (*a*) Fig. 2). In diesem lag ein zweites, durch Vorsprünge aus Opalglas in seiner Lage gehaltenes, etwa 15 mm weites Glasrohr, das vorn ebenfalls mit einem 0·02 mm dicken Aluminiumblatt verschlossen war (zwischen *a* und *b*). Seine obere Hälfte war bei *c* durch ein 2 mm dickes Scheibchen Opalglas von Halbkreisform bedeckt. Ein ringförmiger Kork *d* verschloss das Ganze. Im innern Rohr bei *b* stand ein kleiner Phosphoreszenzschirm mit violetter Schuchardtscher Leuchtfarbe. Der Raum zwischen *a* und *b* enthielt zunächst Luft. Auf diese Weise konnte anfangs gar keine Beeinflussung des Schirms bemerkt werden. Sie trat erst nach einiger Zeit auf, als die Aluminiumblende des äussern Messingrohrs, die sich ja noch bei *a* befindet, schon sehr heiss war, und auch da war sie kaum zu bemerken. Bei Anfüllung des Zwischenraumes der beiden Röhren mit 20%iger oder 2%iger wässeriger Kochsalzlösung war nicht das mindeste zu bemerken, obwohl die Versuche über je etwa zwei Stunden ausgedehnt und die Rollen von Beobachter und Assistent mehrfach vertauscht wurden. Der Beobachter sah in sehr vielen Fällen Helligkeitsschwankungen, wo die Küvette ruhig an ihrem Platze gestanden hatte.

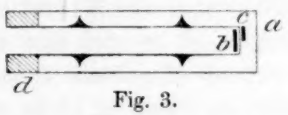


Fig. 3.

Das Leuchten von Amarin mit Bromwasser, sowie das Pyrogallolhydroperoxydleuchten habe ich mit beiden Apparaturen geprüft. Beim Hydroperoxydleuchten glaubte ich, wenn ich das zweite Stadium betrachtete, mit der ersten Apparatur manchmal Verstärkung wahrzunehmen, doch war hier ein sicheres Plus gegenüber der mathematischen Wahrscheinlichkeit eines Zufalls nicht zu bemerken.

Auch die Beobachtung des Lichtflecks nach der Projektion durch

[1]) Loc. cit.

eine Linse auf die Mattscheibe eines photographischen Apparats gab keine über den Zufall hinausreichenden Resultate, Photographie ebenfalls nicht. Alles in allem kann ich meine Beobachtungen über *N*-Strahlen dahin zusammenfassen, dass es mir bei den beschriebenen Versuchsanordnungen nicht gelungen ist, andere Beeinflussungen von Phosphoreszenzschirmen festzustellen, als solche, die auch von Wärmewellen herrühren können. Doch auch diese waren so gering und lagen so sehr an der Grenze des Wahrnehmbaren, dass ich zwar die von mir beobachteten Erscheinungen von K. L. und Ch. L. mittels der beiden Photoskope noch nach möglicherweise vorhandenen stärkern Strahlungen nebenbei prüfen werde, aber nicht viel mehr als bisher zu finden erwarte.

Wichtiger erscheinen mir die unsichtbaren Strahlen, die von manchen lumineszenten Systemen ausgehen und sich objektiv durch photochemische Wirkung feststellen lassen. Starke ultraviolette Strahlung steht bei wässerigen oder alkoholischen Lösungen, wie ich sie meist untersucht habe, nicht zu erwarten, wegen der starken Absorption dieser Flüssigkeiten für Ultraviolett. Trotzdem habe ich wahrgenommen, dass manche Fälle von Ch. L. (Reaktionen von Acetylen mit Halogenen, Bromacetyliden mit Luft) durch schwarzes Papier auf die Platte zu wirken scheinen. Die Möglichkeit der Beeinflussung durch die Gase liegt nahe. Es ist hierfür eine Sonderuntersuchung im Gang, bei der dünne *Al*- oder *Mg*-Platten verwendet werden, zur Trennung von lumineszierendem System und photographischer Platte. Da diese Versuche aber viel Zeit brauchen, und der Bericht darüber nur dann Wert hat, wenn er über eine grössere Anzahl von Einzelbelegen verfügt, so will ich über diese Versuche seinerzeit gesondert berichten. Erwähnt sei nur, dass K. L. in wässerigen Lösungen nicht durch Aluminium von 0·02 mm Dicke auf die Platte wirkt (Σ-Platte von Lumière. Zwei Stunden entwickelt), dass dies ebenso für das Pyrogallolleuchten gilt.

V. Theoretische Betrachtungen.

Absorption und Lumineszenz.

Prinzipiell werden wir alle lumineszierenden Systeme als solche zu betrachten haben, die ihre eigene Emission zum Teil absorbieren. Eine beliebige, homogene, leuchtende Flüssigkeit lässt sich als aus Schichten zusammengesetzt betrachten, deren jede das Licht der vorhergehenden durch Absorption schwächt, durch Emission verstärkt. Dementsprechend lässt sich für jede derartige Flüssigkeit eine maximale Dicke angeben, über die hinaus kein Anwachsen der Lichtintensität mehr

stattfindet. Wie eine homogene Flüssigkeit verhält sich hierin auch eine, die eine gleichmässig verteilte, sehr feine Trübung enthält.

Der Betrag des nach aussen gehenden Lumineszenzlichtes hängt in hohem Masse von Gestalt und Oberflächengrösse, wie auch vom Absorptionsvermögen des Systems ab.

Von praktischer Bedeutung ist daher, dass Anwendung grosser Mengen reagierender Stoffe in dicken Schichten, also in weiten Gläsern, viele Lichterscheinungen wahrzunehmen gestattet, die bei geringerer Schichtdicke unsichtbar bleiben. Es werden also auch Systeme mit grossem Absorptionsvermögen nur weit seltener Lumineszenzlicht in sichtbarem Betrag abgeben, als die mit kleinerm. Auffallend ist es, dass in vielen Fällen eine starke Änderung der Färbung einer Flüssigkeit (bzw. einer Phase des Systems) mit dem Auftreten von R. L. Hand in Hand geht. Als Parallele sei angeführt, dass bei solchen Systemen, die vom Licht verändert werden, ebenfalls häufig starke Änderungen der Absorption eintreten. Dass überhaupt im allgemeinen die Absorption sich mit chemischer Umwandlung ändert, ist selbstverständlich. Die Beziehung wurde nur erwähnt, um auch hier auf die Analogie zwischen lichtempfindlichen und lichterzeugenden Reaktionen hinzuweisen.

Aus der stets vorhandenen Absorption eigener Lumineszenz ergibt sich, dass sämtliche lumineszenten Systeme (im allgemeinen, von einem gleich zu erwähnenden singulären, idealen Fall abgesehen) heterogene Gebilde sind. Denn wenn die eigene Emission im Innern der Flüssigkeit von dieser selbst absorbiert wird, so wird daselbst die Temperatur steigen. Wir haben damit ein Temperaturgefälle im System. Ist so das Temperaturfeld inhomogen, so wird es auch jedes andere Feld, das eine Funktion der Temperatur ist, also vor allem die Geschwindigkeit, ferner das Gleichgewicht, die man hier auch als Felder zu betrachten hat. Damit erzeugt sich auch ein Diffusionsgefälle. Da nun im allgemeinen ein Gebilde um so heller lumineszieren, je weiter es vom Gleichgewicht entfernt ist, so ergibt sich, dass die Temperatursteigerung im Innern des Systems die „lumineszierende Reaktion", um mich kurz auszudrücken, beschleunigen wird, ohne dass im allgemeinen der bei exothermischen Reaktionen gegenteilige Einfluss der Gleichgewichtsverschiebung merklich wird.

Das Innere der Flüssigkeit hat also das Bestreben, hinsichtlich seiner Strahlungsintensität den äussern Teilen gleichzukommen. Nur falls das System von vollkommenen Spiegeln rings umschlossen ist, kann es als homogen gelten.

Praktisch kann man die Homogenität durch das übliche Rühren erreichen, da im allgemeinen der Betrag der von der Strahlung allein herrührenden Inhomogenität nicht zu rasch merklich wird.

2. Reaktionsgeschwindigkeit und Ch. L.

Es wäre denkbar, dass bei lumineszierenden Gemischen mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit (im folgenden abgekürzt R. G.) die bei der Reaktion freiwerdende Energie mehr und mehr in Form von Wärme frei wird, also der relative Anteil der Lumineszenz immer kleiner wird. Auch der umgekehrte Fall ist denkbar. A priori lässt sich hierüber nichts entscheiden. Wohl aber kann man auch hier wieder analog dem für lichtempfindliche Systeme geltenden Satz von der Proportionalität zwischen der in der Zeiteinheit absorbierten strahlenden Energie und der Reaktionsgeschwindigkeit hypothetisch ein ähnliches Prinzip benutzen und annehmen, dass bei den lichterzeugenden Systemen die emittierte strahlende Energie der R. G. proportional ist[1]). Dass dieser Satz mindestens annähernde Geltung besitzt für das von mir benutzte Temperaturintervall zwischen 20 und 500° und die von mir benutzten Gebilde, ist auf Grund der angeführten Versuche (siehe besonders „Einfluss der Temperatur und Konzentration") nicht zweifelhaft. Die Verallgemeinerung des Satzes für alle Fälle von R. L. unter 500° erscheint zulässig, vielleicht sogar für alle Fälle. Noch niemals habe ich eine mit Lumineszenz verbundene Reaktion beobachtet, bei der Erhöhung der R. G. ceteris paribus (Temperaturkonstanz, kein Auftreten neuer Phasen) nicht von Erhöhung der Lumineszenzintensität begleitet gewesen wäre.

Dann ist die Lumineszenzintensität also für Systeme aller Art ceteris paribus annähernd proportional der in der Zeiteinheit freiwerdenden Gesamtenergie (also ein konstanter Bruchteil von dieser) und damit auch der Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes zum mindesten für die mittlern Geschwindigkeitsintervalle.

Infolgedessen ist sie abhängig von Temperatur, Konzentration und Zusammensetzung der verwendeten Stoffe.

Ferner hängt sie noch spezifisch ab von der Natur dieser Stoffe. Letzterm Einfluss ist der dritte Abschnitt gewidmet. Bei der Bildung von Gasbläschen unter Leuchten, wie sie bei der Pyrogallolreaktion auftritt, erscheint die Vermutung nicht ungerechtfertigt, die hohen Strahlungskonzentrationen an den Bläschen durch enorme Drucke zu deuten, die die Gasbläschen ja bei ihrer Entstehung überwinden müssen, um

[1]) Trautz, loc. cit.

so mehr, als das intensivste Licht in den letzten Augenblicken vor der stürmischen Gasentbindung auftritt, und die Flüssigkeit dabei milchig trübe erscheint (ziegelrot), also starke Heterogenität schon vorhanden ist.

Analoge Einflüsse hat L. Gmelin schon bei Explosionen angenommen, und wir haben Analogien dafür in der Piëzolumineszenz.

Chemilumineszenz und Zusammensetzung.

Oft leuchten Reaktionen von:

Chloroxydderivaten,
Bromoxydderivaten,
Hydroperoxydderivaten,
Phosphorderivaten,
Ammoniakderivaten,
Alkali- und Erdalkalimetallen im freien Zustand,
Neutralisationen von Alkalien und Erdalkalien.

Im Gebiet der organischen Chemie neigen zu Ch. L.:

Acetylenderivate,
Aldehyde,
Einwertige, gesättigte, primäre Alkohole,
Einbasische Fettsäuren,
Mehrwertige Phenole,
Stoffe, die Ammoniakreste enthalten,
Verbindungen mit kondensierten Benzolkernen.

Die „Neigung zur Lumineszenz“ ist für jeden Stoff eine ganz bestimmte und für jede seiner Reaktionen wohl definierte Eigenschaft, deren Untersuchung nur deshalb (abgesehen von einfachem Zerfall) umständlicher ist, weil noch ein weiterer Stoff hinzukommen muss, der mit ihm reagiert. Wir haben also recht eigentlich nicht leuchtende Stoffe, sondern leuchtende Vorgänge, d. h. es ist der Vorgang der Reaktion, der das Licht erzeugt. Es ergibt sich, dass man demnach die Eigenschaft, zu R. L. zu neigen, auf Reaktionen zu beziehen hat. In diesem Sinn neigen zur R. L. vor allem Reaktionen, bei denen Sauerstoff oder die Halogene beteiligt sind neben den erwähnten Stoffen.

Sollte sich die Beziehung zwischen R. G. und Lumineszenzintensität als streng gültig erweisen, so wäre damit die „Neigung zur R. L.“ durch eine Konstante für bestimmte Wellenlänge und bestimmte Reaktion bei bestimmter Temperatur messbar, andernfalls ist sie es durch eine Funktion der R. G. (ein bestimmtes räumliches Gebilde, z. B. 1 ccm in Würfelform, dessen eine Seite strahlt, muss dabei stets angenommen

werden). Es wäre dies dann die „Strahlungstönung“ für die betreffenden Bedingungen pro Zeiteinheit. Sie wird wohl für keine chemische Reaktion gleich 0 sein und weist, wie wir sahen, sehr wechselnde Werte auf.

VI. Zusammenfassung.

1. Definition und Kriterien zur Erkennung und Abgrenzung von Chemilumineszenz wurden dargestellt.

2. Neue Fälle von K. L. wurden aufgefunden, insbesondere der bisher kaum beobachtete Fall, dass Kristallisation aus dem Schmelzfluss auch leuchtet. Es wurde eingehend dargetan, dass K. L. auf T. L. zurückzuführen ist.

3. Eine historisch-kritische Darstellung unserer bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der T. L. wurde gegeben und dabei wahrscheinlich gemacht, dass mindestens einigen Fällen von T. L. keine Modifikationsänderung oder Hemimorphie oder Hemiëdrie oder Piëzolumineszenz zugrunde liegt.

4. Es wurde nachgewiesen, dass die Chemilumineszenz nicht nur vereinzelt vorkommt, sondern ein weit ausgedehntes Gebiet neuer und eigenartiger Erscheinungen umfasst. Eine grössere Anzahl chemischer Reaktionen wurde auf R. L. geprüft. Es wurde dabei festgestellt, dass Erhöhung der R. G. in vielen Fällen Lumineszenz in sichtbarem Betrag hervorruft.

5. Der Einfluss der Zusatzfolge, sowie der der Mischungsgeschwindigkeit, Temperatur und Konzentration der reagierenden Stoffe wurde als sehr gross festgestellt. Er verstärkte die Leuchtintensität insoweit, als er die R. G. vergrösserte.

6. Die Wirkung chemisch indifferenter Zusätze war sehr gering.

7. Ohne merkbare elektrolytische Dissociation fand K. L. statt.

8. Wirkung des Lichts auf Phosphoreszenzschirme von Calciumsulfid wurde in vielen Fällen sicher erkannt.

9. Versuche zur Beobachtung von N-Strahlen (auch bei einem Auerbrenner) ergaben nur Resultate, die auch von Wärmestrahlen herrühren können.

10. Die Farbe des Lumineszenzlichts ist bei R. L. nicht bloss von der Absorption der Lösungen bedingt, variiert einigermassen. Das Spektrum ist bei K. L. und R. L. kontinuierlich, auch bei lumineszierenden Gasen, wie sie in den ebenfalls neugefundenen kalten (50—90°) Acetylen-Chlor- und Acetylen-Bromflammen vorliegen.

11. Beziehungen wurden gefunden zwischen dem Auftreten von K. L. oder R. L. einerseits, der Zusammensetzung der betreffenden Stoffe anderseits.

12. Die Untersuchung bestätigte in allen Teilen die schon früher von mir ausgesprochene Vermutung, dass ceteris paribus stets annähernde Proportionalität zwischen R. G. und Lumineszenzintensität besteht. Diese Beziehung erwies sich als sehr brauchbarer Führer zur Auffindung zahlreicher neuer Fälle von Reaktionslumineszenz.

Vorliegende Untersuchung wurde von mir im Sommer 1903 in Karlsruhe begonnen und während des Winters 1903—1904, des Sommers 1904 und des Winters 1904—1905 in der Philosophischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. B. durchgeführt.

Für das liebenswürdige Entgegenkommen, das ich hier fand, gestatte ich mir, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. L. Gattermann, meinen besten Dank auszusprechen.

Referate.

1. Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung von F. Auerbach. In dem Band **51**, 747 abgedruckten Referate ist der letzte Satz missverständlich ausgedrückt. Es ist an seiner Stelle zu lesen: „In den an Borsäure gesättigten Boratlösungen sind die Borationen stark komplex, durchschnittlich im Verhältnis von $5\,B$ auf $1\,Na$ ....“ *K. Drucker.*

---

2. Zahlenstudien über die Gleichung der Flüssigkeiten. Zweite Mitteilung von Ph. A. Guye und R. Friderich. In dem Referate Band **47**, 635 ist versehentlich nicht die auf 1 Mol, sondern die auf 1 g bezogene Tabelle wiedergegeben; ausserdem steht in der Überschrift $a.10^{-6}$ statt $a.10^{-1}$. Bezogen auf 1 Mol lauten die Zahlen in der gleichen Reihenfolge:

$a.10^{-6}$	b	$a.10^{-6}$	b
23·08	166·8	37·30	195·9
37·35	236·9	37·78	198·2
34·97	229·7	41·15	222·5
45·36	242·4	17·59	116·9
38·25	224·1	21·49	138·8
39·79	193·8	25·74	159·7
52·81	248·0	34·19	198·5
31·41	160·8	33·42	172·5
28·35	159·6	6·24	58·2
35·20	196·4	1·30	30·2
26·54	137·1	2·32	39·8
26·51	136·9	4·11	51·6

K. Drucker.

---

3. Über Passivität der Metalle von W. Muthmann und F. Fraunberger (Sitzungsber. d. kgl. bayr. Akad. d. Wiss. **34**, 201—241. 1904). Von einer Reihe von unedlen Metallen, nämlich Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom, ist es bekannt, dass sie durch Behandlung mit starken Oxydationsmitteln, sowie durch anodische Polarisation, ohne sichtliche Änderung ihrer Oberflächenbeschaffenheit den Charakter von Edelmetallen annehmen. D. h. sie nehmen ein hochnegatives Potential an und lösen sich in Säuren nicht mehr auf. Dieser Zustand verschwindet an der Luft nach längerer oder kürzerer Zeit. Auch kann er durch Reduktionsmittel oder kathodische Polarisation beseitigt werden.

Die Verff. stellen fest, dass ausser den genannten Metallen die Passivierbarkeit sich wiederfindet bei Molybdän und Wolfram, sowie bei Vanadin und Niob. Dagegen bleibt die Erscheinung aus bei Mangan und Uran. Dies ist bemerkens-

wert insofern, als man hätte vermuten können, dass ein allgemeingültiger Zusammenhang besteht zwischen der Passivierbarkeit der Metalle und ihrer Eigenschaft, hohe Oxydationsstufen zu bilden.

Sodann finden die Verff., dass der passive Zustand der Metalle auch durch chemische Agenzien entfernt werden kann, die nicht reduzieren. Passives Eisen verliert seine Passivität, wenn es einen Augenblick in verdünnte Schwefelsäure getaucht wird. Auch auf Chrom wirken Salz- und Schwefelsäure aktivierend. Gerade umgekehrt ist aber die Wirkung dieser Säuren auf Molybdän und Wolfram. Diese werden dadurch passiviert. Dagegen werden die letztern beiden Metalle, und auch Chrom, aktiviert durch Kalilauge. Dies sieht so aus, als ob die Passivität in einem oxydischen Überzug bestünde, der beim Eisen und Chrom in Säuren, beim Chrom, Molybdän und Wolfram in Basen sich löst. Die chemische Natur der Passivität erhält dadurch eine weitere Stütze.

Ebenso, wie diese chemische Reinigung der Oberfläche, wirkt eine mechanische. Passiviertes Chrom, Eisen, Nickel usw. werden wieder aktiv, wenn denselben durch Abschmirgeln eine neue Oberfläche gegeben wird. Dabei stellte sich, als vielleicht wichtigste Tatsache der ganzen Arbeit, heraus, dass die Luft passivierend wirkt. Die positivsten Potentiale haben die genannten Metalle nur unmittelbar nach dem Abschmirgeln; beim Verweilen an der Luft sinken die Potentiale schon nach wenigen Sekunden um mehrere Zehntel Volt. Dieselbe passivierende Wirkung hat auch der im Wasser und in wässerigen Lösungen gelöste Sauerstoff. So kommt es, dass diese Metalle beim Liegen an der Luft sich auf ein Potential einstellen, das zwischen dem maximal aktiven und dem maximal passiven in der breiten Mitte liegt. Dieses „Luftpotential" wird beim Verweilen an der Luft sowohl von der aktiven, wie von der passiven Seite aus erreicht, von letzterer aus langsamer.

Diese passivierende, früher nicht erkannte und berücksichtigte Wirkung der Luft auf die Metalle der Eisengruppe bringt es mit sich, dass deren umkehrbare elektrolytische Potentiale (Metall gegen normale Metallsalzlösung) bis jetzt unrichtig bestimmt waren. Die Verff. berichtigen die betreffenden, von Le Blanc und Neumann herrührenden Werte für Eisen und Nickel an absolut frischen (maximal aktiven) Oberflächen dahin, dass das Potential von:

$$Fe \mid n - FeSO_4 = +0{\cdot}38 \text{ Volt}$$

und das von:

$$Ni \mid n - NiSO_4 = +0{\cdot}32 \text{ Volt}$$

in absoluter Zählung:

$$(\text{N. E.} = -0{\cdot}56 \text{ Volt})$$

zu setzen ist. Für Kobalt konnten sie den Wert Le Blancs:

$$Co \mid n - CoSO_4 = +0{\cdot}17 \text{ Volt}$$

nicht übertreffen, glauben aber, dass er nicht dem maximal aktiven entspricht. Demnach rücken die Metalle der Eisengruppe in der Spannungsreihe um ein beträchtliches Stück nach der Seite der unedlen Potentiale hinauf, und entsprechen die bisher verzeichneten und in die Lehrbücher übergegangenen Potentialwerte einigermassen passiven Zuständen der betreffenden Metalle.

Die Deutung der Passivität wäre nicht problematisch, wenn der Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand unstetig stattfände, und die Passivität selbst durch ein bestimmtes, hochnegatives Potential gekennzeichnet wäre. Man würde dann keinen Anstand nehmen, die Passivität als das Potential einer dünnen

Haut eines Peroxyds zu erklären. Nachdem die passiven Potentiale aber alle möglichen Werte annehmen können, muss, um an der Peroxydation festzuhalten, angenommen werden, dass bei sehr geringer Dicke der Oxydhaut (etwa von 10^{-7} cm abwärts) ihr Potential veränderlich wird, und zwar bei abnehmender Dicke abnimmt. Schliesslich gelangt man zu der untern Grenze der Dicke einer festen Phase. Ihr wird ein bestimmter Sauerstoffdissociationsdruck zukommen. Steht jedoch der mit dem passivierbaren Metalle, z. B. Eisen, in Berührung stehende Sauerstoff unter geringerm Druck, so braucht die Einwirkung desselben noch nicht aufzuhören, indem noch Lösung von Sauerstoff in Eisen möglich ist. Dass letzteres stattfindet, müssen wir annehmen, da beim Passivieren vom maximal aktiven Potential abwärts alle Werte in stetiger Folge durchlaufen werden. Es wären demnach die den aktiven Potentialen nächstliegenden Lösungen von Sauerstoff in Eisen usw. Legierungspotentiale, dann würde bei eintretender Sättigung die möglichst dünnste Peroxydhaut entstehen, deren Potential bei wachsender Dicke sehr schnell grösser negativ wurde, um schliesslich bei Werten stehen zu bleiben, wie sie dem Bleiperoxyd, Manganperoxyd usw. zukommen. Ein ganz ähnliches Verhalten besitzt ja wohl auch das Platin gegen Sauerstoff. Dessen Lösungen in Platin gehen bei höherer Konzentration über in eine Verbindung, die zwar in sichtbarer Schichtdicke auf Platin wohl noch nicht erzeugt worden ist, deren Bildung aber aus der Auflösbarkeit des Platins mit Wechselströmen nach Ruer gefolgert werden kann.

Fredenhagen fand beim Passivieren des Eisens durch anodische Polarisation eine ziemlich plötzliche Änderung in der Nähe von — 0·28 Volt. Vielleicht wäre dies das Potential der absolut dünnsten Oxydhaut, und würden sich die Legierungspotentiale eben bis dahin erstrecken. Es scheint, dass dieses Gebiet geeignet ist, einen Einblick zu eröffnen in die Existenz und das Verhalten dünnster fester Schichten, ähnlich wie die Vergiftung katalytisch wirkender Oberflächen (nach Bredig) einen solchen Weg darbietet.

Die Verff. lassen sich auf eingehendere Erörterungen nach dieser Seite nicht ein, sondern begnügen sich damit, die Passivität der Metalle kurz als Lösungen von Sauerstoff in diesen Metallen zu bezeichnen. Eigentlich sollten die „Luftpotentiale" der passivierbaren Metalle mit dem Potential des atmosphärischen Sauerstoffs übereinstimmen. Wenn die Messung dies nicht klar bestätigt, so liegt dies wohl nur an der geringen Kapazität der Elektroden.

Die Verff. zählen auch Ruthenium unter die passivierbaren Metalle, da es durch kathodische Polarisation kleinere negative Werte bis — 0·35 Volt, und in Oxydationsmitteln grössere negative bis — 1·21 Volt annimmt (beides gemessen in normalem Chlorkalium). Doch könnte das Potential — 0·35 Volt ein Wasserstoffpotential sein, und es scheint das Verhalten des Rutheniums von demjenigen des Platins oder Palladiums nicht wesentlich unterschieden.

Die maximal aktiven und maximal passiven Potentiale der untersuchten Metalle, gemessen in norm. Chlorkalium gegen die N. E., sind nach den Verff. die folgenden (siehe nächste Seite):

Durch Abschmirgeln erreicht Chrom + 0·15, durch starke Kalilauge Molybdän + 0·44, Wolfram + 0·30, Vanadin + 0·34 Volt. Durch Abschleifen erreicht Nickel (gemessen in $n - NiSO_4$) + 0·21, Eisen + 0·25 Volt. Elektrolytisch auf einer Platinspitze niedergeschlagenes Eisen, bzw. Nickel zeigt in ganz frischem Zustand (gemessen in ihren normalen Sulfatlösungen): + 0·34, bzw. + 0·29 Volt.

Metalle	Luftpotential	Maxim. aktives Potential	Art der Behandlung	Maxim. passives Potential	Art der Behandlung
Chrom	— 0·24 — 0·43 — 0·36	+ 0·35	Kathode in stark gekühlter Kalilauge	— 1·47	Konzentr. Chromsäure
Molybdän	— 0·54 — 0·26	+ 0·46	Kathode in stark gekühlter Kalilauge	— 0·94	Konzentr. Chromsäure
Wolfram	— 0·63 — 0·25	+ 0·42	Kathode in reinem Wasser	— 1·16	Konzentr. Chromsäure
Niob	— 0·13 — 0·44	+ 0·77	Konzentrierte Kalilauge	— 1·68	Konzentr. Chromsäure
Vanadin	— 0·41	+ 0·46	Kathode in Kalilauge	— 0·92	Anode in Chromsäure

Baur.

---

4. Zur Kinetik der Permanganatoxalsäurereaktion von Anton Skrabal (Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 1—59. 1904). Es hatten Harcourt und Esson (Phil. Trans. **1866**, 202) für diese Reaktion die folgenden Stufen aufgestellt:

$$Mn^{VII} + Ox \rightarrow Mn^{II} + CO_2 \text{ langsam},$$
$$Mn^{II} + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV} \text{ rasch},$$
$$Mn^{IV} + Ox \rightarrow Mn^{II} + CO_2 \text{ rasch}.$$

Diesen Reaktionsablauf hatte Schilow (Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2735) durch den Nachweis erweitert, dass zwischendurch ein Manganioxalkomplex auftritt, und dass der gesamte Vorgang danach wesentlich folgendermassen zu formulieren sei:

$$Mn^{VII} + Ox \rightarrow Mn^{III} + CO_2 \text{ langsam},$$
$$Mn^{III} + Ox \rightarrow Mn^{III}Ox \text{ momentan},$$
$$Mn^{III}Ox \rightarrow Mn^{II} + CO_2.$$

Skrabal knüpft hier insofern an, als er zunächst das Verhalten des Manganioxalkomplexes für sich untersucht, und er findet für dessen Zerfall (siehe die letzte Gleichung) die erste Ordnung.

Weiter schliesst er aus der Art der Beeinflussung der Geschwindigkeit dieser Reaktion durch Acidität und Konzentration, dass sie in zwei Stufen verläuft, nämlich: $Mn^{III}Ox \rightarrow Mn^{III} + Ox \rightarrow Mn^{II} + CO_2$.

Als nach seiner Ansicht einzige Interpretationsmöglichkeit der Versuche nimmt er an, dass der erste Teil messbar langsam, der zweite dagegen unmessbar schnell verläuft. Diese Deutung ist auffallend, da Komplexzerfall nach allem, was man sonst darüber weiss, momentan vor sich geht, während man anderseits von dem zweiten Teil der Umsetzung, wegen seiner grössern Kompliziertheit, erwarten sollte, dass er eine langsamere Reaktion darstellte.

Schilows Versuche über die Wirkung von Mn^{IV} auf Oxalsäure erweitert der Verf. durch die Ermittlung, dass diese Reaktion, ebenso wie die von Mn^{VII} auf Oxalsäure, durch Mn^{II} induziert wird, so dass augenscheinlich beide Reaktionen über dieselbe Zwischenstufe, nämlich Mn^{III}, hinweggehen.

Im zweiten Teil seiner Arbeit teilt Verf. Versuche mit, welche den Reaktionsablauf zwischen Mn^{VII} und Oxalsäure an seinem Anfang ausmitteln sollen.

Er gelangt zu dem Ergebnis, dass eine langsame Reaktion:

$$Mn^{VII} + Ox \rightarrow Mn^{II} + CO_2$$

mit der Reaktion: $Mn^{III}Ox \rightarrow Mn^{II} + CO_2$

gekoppelt ist durch: $Mn^{VII} + Mn^{II} + Ox \rightarrow Mn^{III}Ox.$

Nach der Nomenklatur von Luther-Schilow erscheint Mn^{VII} als Aktor, Mn^{II} als Induktor und Oxalsäure als Akzeptor.

Als interessantes Nebenergebnis sei erwähnt, dass die Reaktion:

Manganisalz + Jodion = Manganosalz + Jod

bei geeigneten Bedingungen (Alkalioxalat im Überschuss) von rechts nach links verläuft. Da das Manganisalz seinerseits in Mn^{II} und CO_2 zerfällt, so hat man eine Oxydation von Oxalsäure durch Jod (dies ist für das Potential des Vorgangs $C_2O_4'' + 2F = 2CO_2$ von besonderm Interesse; der Ref.), und zwar in Form einer Übertragungskatalyse durch Mn^{II}. Vom kinetischen Standpunkte aus ist diese Reaktion besonders interessant, da man ihre beiden Stufen durch geeignete Variation der Acidität und durch Belichtung zeitlich trennen kann. *Baur.*

---

5. Über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse von Anton Skrabal (Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 60—86. 1904). Die Darlegungen des Verf., die sich nur schwierig einer auszugsweisen Wiedergabe unterwerfen lassen, gipfeln in den Sätzen: „Bei Oxydations- und Reduktionsprozessen entstehen zunächst Primäroxydionen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass sie unter den Versuchsbedingungen in zwei äussere Oxydationsstufen zerfallen können. — Alle Oxydationsprozesse lassen sich in „Primärreaktionen" zerlegen. Gleichgültig, ob ein Oxydationsvorgang messbar, unmessbar rasch oder unmessbar langsam verläuft, wird die Reduktion der Primäroxydionen durch Akzeptoren und der Zerfall der Primäroxydionen in zwei äussere Stufen oder deren Überführung in komplexe oder undissociierte Verbindungen ungleich rascher vor sich gehen, als wie die entgegengesetzten Primärreaktionen, denen zufolge sich die Primäroxydionen bilden."

Baur.

---

6. Die geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portlandzement von E. Jordis und E. Kanter (Zeitschr. f. angew. Chem. **1903**, Heft 20 u. 21). Die Verff. bringen eine sehr schätzbare, aus 150 Nummern bestehende Literaturzusammenstellung von Arbeiten über den Portlandzement. Sie stellen fest, dass über die Natur und Entstehung desselben überaus wenig Positives ermittelt ist, und geben der Hoffnung Ausdruck, dass die Bearbeitung dieser Fragen jetzt erfolgreicher geschehen kann durch Anwendung aller der Sätze über Gleichgewichte, Phasenkoexistenz, Reaktionsfolgen und Reaktionsgeschwindigkeiten, welche die moderne Verwandtschaftslehre ausmachen. Mit Recht wird darauf hingewiesen, dass zunächst einzeln festzustellen sei, welche Calciumsilikate, sodann welche Calciumaluminiumsilikate bei gewöhnlicher Temperatur gegen Wasser beständig sind oder damit reagieren, und wie schnell sie dies tun. Von der andern Seite her ist namentlich durch mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen an Klinkern und erhärtetem Zement nach dem Vorgange von Le Chatelier, Hauenschild und Törnebohm zu ermitteln, welches die kristallisierten Bestandteile beider Gebilde sind, und wieviel amorphe Substanz (Glasbasis) in ihnen vorhanden ist. Für die quantitative Untersuchung der Umwandlungen, welche

beim Abbinden vor sich gehen, wird die Methode der Leitfähigkeit und die gelegentlich schon von Ostwald (1883) verwendete, der Messung von Wärmetönungen empfohlen.

Unter dem, was bis jetzt vorliegt, scheint nur so viel sicher zu sein, dass die Klinker aus verschiedenen kristallisierten Silikaten bestehen, die in geschmolzener Grundmasse eingebettet sind, dass im erhärteten Zement Calciumhydroxydkristalle vorkommen, neben zwar kristallisierten, aber unbekannten Silikatneubildungen, während ein Teil der Klinkersubstanz unverändert bleibt, ferner, dass Calciummetasilikat neben Calciumhydroxyd mit Wasser beständig ist, dagegen jenes von reinem Wasser zu Kieselsäure zersetzt wird (die Ermittlung der Grenzzusammensetzung für Kieselsäure—Calciummetasilikat scheint noch nicht gelungen zu sein), endlich, dass Baryummetasilikat mit Wasser ein Hydrat mit 6 H_2O bildet, was beim entsprechenden Kalksilikat vielleicht auch vorkommt. *Baur.*

---

7. Notiz über die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen von R. Luther und W. H. Uschkoff (Physik. Zeitschr. 4, 866—868. 1903). Die Verff. finden, dass Röntgenstrahlen die Bromsilbergelatine in anderer Weise verändern als Lichtstrahlen. Wird eine Bromsilbergelatineplatte kurz mit Röntgenstrahlen belichtet und darauf mit Lichtstrahlen, so tritt je nach Umständen eine scheinbare Vergrösserung oder scheinbare Verringerung der Lichtempfindlichkeit ein. — Die Ursache der Erscheinung wird nicht diskutiert. *Baur.*

---

8. Über die Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme von A. J. J. Vandevelde (Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol. 5, 558—570. 1904). Nachdem Verf. gefunden hatte, dass die Wirkung der proteolytischen Enzyme der Milch durch Hydroperoxyd unterstützt wird, sah er sich veranlasst, die Untersuchung des Einflusses dieses Stoffs auf eine Reihe anderer Fermente auszudehnen. Er konnte feststellen, dass Hydroperoxyd in Konzentrationen bis etwa $^1/_2$% die Fermentation beschleunigt beim Labferment, Pepsin, Trypsin (bei letzterm jedoch gewöhnlich nur bei Zusatz von Natriumcarbonat), während es auf diastatische Enzyme (Malzextrakt, Diastase, Ptyalin, Pankreasdiastase) in schädigender Weise einwirkt. *Baur.*

---

9. Über proteolytische Enzyme der Milch von A. J. J. Vandevelde, H. de Waele und E. Sugg (Beitr. zur chem. Physiol. u. Pathol. 5, 571—581. 1904). Nachdem schon von anderer Seite auf das Vorkommen proteolytischer Enzyme in der Milch aufmerksam gemacht worden war, bot sich den Verff. in der Sterilisierung der Milch mit Hydroperoxyd ein Mittel dar, um deren Wirkung unter der Garantie völliger Antisepsis zu studieren, ohne doch das fragliche Ferment in seiner Wirksamkeit durch Thymol oder dergleichen zu stören. Zwar übt Hydroperoxyd selbst eine leichte lösende Wirkung auf das Kaseïn und Albumin aus, doch lässt sich dieser Betrag von dem enzymatischen leicht trennen durch einen Parallelversuch mit gekochter Milch. Auch kann das Hydroperoxyd zu passender Zeit immer entfernt werden durch etwas Katalase aus Ochsenblut. Die enzymatische Selbstverdauung (Peptonisierung) des Kaseïns und Albumins der steril gehaltenen Milch kommt bei gewöhnlicher Temperatur in 30 Tagen rund auf 50% der vorhandenen Mengen. Die Wirkung des Enzyms wird durch Alkalität erhöht. *Baur.*

---

10. Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. I. von Hans Euler (Archiv för Kemi, Miner. och Geol. **1**, 329—345. 1904). Die Abhandlung besteht aus zwei Teilen, deren erster sich auf die Reduktion der Kohlensäure im Licht und das fragliche Vorkommen von Formaldehyd in grünen Blättern bezieht. Vgl. darüber des Verf. gleichnamige Abhandlung in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **37**, 3411—3418. Der zweite Teil beschäftigt sich mit dem Vorkommen und den Eigenschaften einer Katalase in dem Pilz Boletus scaber. Das Enzym wird erhalten durch Ausziehen des frischen, zerriebenen Pilzes mit Wasser. Der Extrakt enthält im Liter 5·5 g durch Ammoniumsulfat fällbare Eiweisse, unter denen die Katalase sich befindet. Mit etwas Chloroform versetzt, hält sich der Saft während mehrerer Tage unverändert. Die Eigenschaften der in ihm enthaltenen Katalase sind denen sehr ähnlich, welche Oskar Loew für die Katalase aus Tabakblättern, und Senter für die Hämase des Blutes festgestellt haben. Sehr geringe Säuremengen beeinträchtigen die katalytische Wirkung der Boletuskatalase sehr stark, geringe Basizität (Zusatz von Magnesiumhydroxyd) steigern sie. Die Schnelligkeit, mit der das Enzym Hydroperoxyd zersetzt, übertrifft diejenige des Platinsols in vergleichbarer Konzentration. Für den Verlauf des Zerfalls gilt innerhalb gewisser Grenzen die erste Ordnung. Bemerkenswert ist die Konstanz der Menge des Enzyms in dem Pilze. Ob die biologische Bedeutung der Katalase, wie O. Loew vermutet, wirklich in der Entfernung etwa beim Stoffwechsel nebenher gebildeten Hydroperoxyds zu suchen ist, bezweifelt der Verf.

Baur.

---

11. Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen von Leo Liebermann. Arbeiten aus dem hygienischen Institut der Universität Budapest (Arch. f. d. ges. Physiol. **104**, 119—234. 1904). In der ersten der vorliegenden Abhandlungen wird festgestellt, dass Platinsol die Jodkaliumstärke bläut, eine Wirkung, welche ausbleibt, wenn das Platinsol mit Wasserstoff reduziert oder genügend lange gekocht wird. Lässt man aber das so behandelte Platinsol an der Luft stehen, so tritt nach einiger Zeit die Bläuung der Jodstärke wieder auf. Dies zeigt, dass Platin mit Sauerstoff reagiert.

Ferner wird festgestellt, dass das reduzierte Platinsol Hydroperoxyd nur langsam zersetzt. In dem Masse jedoch, wie durch die beginnende Zersetzung des Hydroperoxyds Sauerstoff entsteht, der nun mit dem Platin reagiert, nimmt die Katalyse zu. Man bemerkt also beim Zusammenbringen von reduziertem Platinsol mit Hydroperoxyd eine Inkubationszeit und ein Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit. Dies zeigt, dass bei der Platinkatalyse eine Platinsauerstoffverbindung eine wesentliche Rolle spielt. Welches ist diese Verbindung? Verf. hält sie identisch mit dem von Wöhler durch Erhitzen von Platinfolie usw. erhaltenen Platinoxyd *PtO*. Demgemäss nimmt er für den Reaktionsverlauf bei der Platinkatalyse die Folge an:

$$2\,Pt + O_2 \rightarrow 2\,PtO$$
$$PtO + H_2O_2 \rightarrow Pt + H_2O + O_2.$$

Indessen darf bemerkt werden, dass hierzu das Potential des Platinoxyds (gemessen gegen normalsaure Lösung) höher negativ sein müsste, als —0·8 Volt (bezogen auf die Wasserstoffelektrode). Wahrscheinlich ist aber Platin kein so edles Metall, dass sein Oxyd ein so tiefes Potential hätte. Anderseits würde ein Platinoxyd auch nicht das Auftreten von Hydroperoxyd (erkannt an der Bläuung der Jodkaliumstärke und der Guajaktinktur, sowie an gewissen Eigentümlichkeiten der

Platin—Sauerstoffelektrode) veranlassen. Dies deutet vielmehr auf die Bildung eines Platinperoxyds, PtO_2, welches mit Wasser reagiert nach:

$$PtO_2 + 2H_2O \rightarrow Pt(OH)_2 + H_2O_2.$$

Ist dies richtig, so bleibt für die Reaktionsfolge bei der Platinkatalyse nur die Annahme von Traube: $Pt + O_2 \rightarrow PtO_2$

$$PtO_2 + 2H_2O_2 \rightarrow Pt + 2H_2O + 2O_2.$$

Der Umstand, dass, wie Verf. fand, Sauerstoff nicht immer die katalytische Wirksamkeit des Platinsols auf Hydroperoxyd steigert, sondern auch manchmal herabsetzt, scheint im Sinne der dargelegten Auffassung dahin verständlich, dass aus dem anfänglich gebildeten Platinperoxyd mit der Zeit das beständigere Platinoxyd, bzw. Platinhydroxyd wird, welches eben von Hydroperoxyd nicht reduziert wird und darauf keine katalytische Kraft ausübt.

In der zweiten Abhandlung (in Gemeinschaft mit W. v. Genersich) werden eine Reihe von Beobachtungen mitgeteilt, welche sich an die letzterwähnte anschliessen. Es zeigt sich, wie dies neuerdings auch Bredig fand, dass Wasserstoff die Platinlösung unter Umständen aktiviert. Doch darf die Wasserstoffmenge, welche man auf die Platinlösung wirken lässt, nicht gross sein; oder umgekehrt, die Einwirkungsdauer darf nicht zu lange sein. Auch geht die Aktivierung mit der Zeit wieder verloren. Bezüglich der schwankenden Wirkung einer Behandlung des Platinsols mit Sauerstoff wird eine Entscheidung über die massgebenden Umstände nicht gewonnen. Schliesslich wird festgestellt, dass eine Behandlung mit Ozon die Platinlösung durchaus verdirbt. Der Zusammenhang, in dem diese Wirkungen zur Natur der Platinkatalyse stehen, scheint verwickelt zu sein.

In der dritten Abhandlung studiert Verf. die Katalyse des Hydroperoxyds durch Malzauszug, um zu sehen, ob sich dieser Vorgang Punkt für Punkt mit der Katalyse durch Platinsol deckt. Er findet, dass dies nicht der Fall ist. Denn die Fermente des Malzauszugs besitzen nicht die Fähigkeit, eingeleiteten Sauerstoff zu aktivieren. Auch ist das Einleiten von Sauerstoff ohne Wirkung auf die katalytische Wirkung des Malzauszugs.. Ferner wird festgestellt, dass diese durch Hydroperoxyd und durch mässiges Erwärmen rasch abnimmt. In dem Umstand, dass die Gegenwart von Guajak und Indigo den Verlauf der Katalyse nicht ändert, erblickt der Verf. eine Gewähr dafür, dass bei dem Vorgang „atomistischer" Sauerstoff intermediär nicht auftritt.

In der vierten und fünften Abhandlung werden kurze Mitteilungen gemacht über die Hydroperoxydzersetzung durch Auszüge von Tabakblättern, Kartoffeln, Gehirn-, Knorpel- und Fettgewebe. Das letztere katalysiert verhältnismässig schnell. Es unterscheidet sich von den pflanzlichen Auszügen durch geringere Temperatur- und Sauerstoffempfindlichkeit. Mit den Malzauszügen kommen alle andern darin überein, dass sie keinen aktiven Sauerstoff enthalten.

Die sechste Abhandlung bringt interessante Erläuterungen zu der Bläuung der Guajaktinktur. Die alkoholische Lösung des Guajakharzes enthält eine Säure, die Guajakonsäure, welche durch Oxydation erst in eine blaue Substanz verwandelt wird, weiterhin in farblose Oxydationsprodukte. Ausserdem enthält das Harz ein Terpen, welches, ähnlich wie das Terpentinöl, an der Luft Sauerstoff aufnimmt und damit ein Peroxyd bildet. Dieses Peroxyd reagiert sehr langsam mit der Guajakonsäure, so langsam, dass eine sichtliche Bläuung nur unter besondern Umständen (grosse Berührungsfläche mit Luft) wahrgenommen werden kann, indem sonst die gebläute Guajakonsäure rascher weiter oxydiert wird, als sie entsteht.

Dies ändert sich, wenn Fermente, z. B. Diastase, hinzukommen. Durch diese wird die Reaktion Terpenperoxyd + Guajakonsäure → gebläute Guajakonsäure + Terpenoxyd (bzw. -hydroxyd) sehr beschleunigt. Da Verf. findet, dass ozonisierte Diastase die Guajakonsäure auch bläut, so nimmt er an, dass die Katalyse so zu erklären ist, dass das Peroxyd an das Ferment Sauerstoff abgibt, und darauf das oxydierte Ferment die Guajakonsäure oxydiert, wobei es seinen ursprünglichen Zustand wieder zurückgewinnt. Ob das letztere wirklich zutrifft, bliebe jedoch noch zu beweisen. — Der Umstand, dass zum Eintritt der Bläuung ein Peroxyd nötig ist, erklärt, dass ganz frische oder künstlich peroxydfrei gemachte Guajaktinktur keine Bläuung hervorruft. Dass die Bläuung vergänglich ist, hängt damit zusammen, dass der blaue Stoff alsbald weiter oxydiert wird. Verf. verleiht seinen Versuchen über das gegenseitige Verhältnis zwischen Guajakonsäure, Peroxyd und Ferment ein weitergehendes Interesse, indem er auf die Analogie mit pathogenen Bakterien, Alexinen und Immunkörpern hinweist. — Anhangsweise beschreibt Verf. ein einfaches Verfahren, um gestandenes Terpentinöl, welches Pinenperoxyd enthält, von diesem zu befreien, nämlich durch Schütteln mit alkalischem Pyrogallol, auch erfahren wir einiges über die Eigenschaften jener Pinenpersäure, welche aus dem Pinenperoxyd durch Schütteln mit Wasser entsteht, sich in diesem auflöst und daraus durch Eindampfen oder Ausäthern als ölige Masse gewonnen werden kann.

In der siebenten Abhandlung behandelt der Verf. die Guajakreaktion des Blutes. Guajaktinktur und Blut geben für sich keine Bläuung, sondern nur bei gleichzeitiger Gegenwart von gestandenem Terpentinöl. Als Ursache findet der Verf., dass letzteres das Hämoglobin in Methämoglobin verwandelt, und dieses die Rolle der Diastase, nämlich des Sauerstoffüberträgers, übernimmt.

Die achte Abhandlung behandelt die Guajakreaktion des Platinsols. Da peroxydhaltige Guajaktinktur von (mit Wasserstoff reduziertem) Platinsol gebläut wird, so wirkt dieses zunächst jedenfalls auch so, wie Diastase oder Methämoglobin. Da aber peroxydfreie Guajaktinktur (frisch bereitet; durch Diastase nicht gebläut) mit aktivem (sauerstoffhaltigem) Platinsol auch gebläut wird, so folgt, dass letzteres unmittelbar oxydierend wirkt (wie Hydroperoxyd). Daraus ist ja unter anderm in der ersten Abhandlung geschlossen worden, dass Platinsol mit Sauerstoff Hydroperoxyd erzeugt. *Baur.*

---

12. Eine Beziehung des Lecithins zu Fermenten von E. Reiss (Berl. klin. Wochenschr. **1904**, Nr. 5). Die gefundene Beziehung besteht darin, dass Lösungen von 10—20% Lecithin in Chloroform beim Schütteln mit einer Lösung von Lab oder Trypsin in Wasser einen, prozentisch allerdings geringen, Teil der genannten Fermente aufnehmen, und zwar um so mehr, je mehr Lecithin im Chloroform enthalten ist. Die in die Chloroform—Lecithinphase übergegangenen Fermente werden durch Milchgerinnung, bzw. Fibrinverdauung nachgewiesen.

Die Versuche sind angeregt durch die Löslichkeit des Cobragiftes im Lecithin—Chloroform, welches in der Gesellschaft des Lecithins hämolytische Wirksamkeit gewinnt. Es sollte geprüft werden, ob auch Fermenten in Verbindung mit Lecithin besondere Eigenschaften zukommen. *Baur.*

---

13. Der Arbeitswert der Heizgase und seine Ausnutzung von K. Schreber (Dingl. Polyt. Journ. **319**, Heft 8, 13, 15. 1904). Verf. entwickelt an Hand von

Temperaturentropiediagrammen die Ökonomie der Dampfmaschinen. Er findet, dass durch den nichtumkehrbaren Wärmeübergang von den Heizgasen an das Wasser durch die Kesselwandung hindurch mehr als die Hälfte des Arbeitswerts der Heizgase verloren geht. In einer mit Anilindampf und Wasserdampf betriebenen (zwischen den Temperaturen 310 und 40° arbeitenden) Zweistoffdampfmaschine würde das Ausnutzungsverhältnis 34% vom Heizwert der Heizgase betragen, gegen 25% in der alleinstehenden Wasserdampfmaschine (zwischen den Temperaturen 190 und 40°). *Baur.*

---

14. Strahlung des Lichtbogens von W. Hallwachs (Drud. Ann. **13**, 38—64. 1904). Während die sichtbare Strahlung des Lichtbogens hauptsächlich vom positiven Krater (also von einem festen Körper) ausgeht, findet Verf., dass diejenigen ultravioletten Strahlen, welche geladene Kupferplatten entladen (die lichtelektrisch wirksamen), vom Bogen selbst (also von Gasen) ausgesandt werden. Daher ist dieser Teil der Strahlung des Lichtbogens (im Gegensatz zu dessen sichtbarer Strahlung) unabhängig von der Richtung. Verf. findet, dass die durch ihre Wirkung auf geladene Kupferplatten untersuchte ultraviolette Bogenstrahlung in dem untersuchten Gebiete proportional der Stromstärke und proportional der Quadratwurzel aus dem Spannungsabfall im Bogen ist. *Baur.*

---

15. Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie von W. Hallwachs (Physik. Zeitschr. **5**, 489—499. 1904). Die elektrische Entladung polierter Platten aus Kupfer, Platin usw. bei Bestrahlung mit Licht nimmt mit der Zeit ab; es tritt eine Alterung oder Ermüdung ein. Dieselbe erweist sich abhängig von der Art, wie die lichtelektrisch empfindlichen Platten aufbewahrt werden. Eine hochpolierte Kupferplatte geht beim Lagern im Freien in 1·5 Stunden auf die Hälfte ihrer Empfindlichkeit herab, im Zimmer in drei Stunden, in einer verschlossenen Glasflasche von einem Liter Inhalt in 8—20 Tagen. Verf. geht dieser Erscheinung nach, prüft eine grosse Zahl möglicher chemischer und physikalischer Umstände und findet schliesslich die Ursache der Ermüdung in dem Ozongehalt der Luft. Ozon veranlasst in den Kupferplatten einen nicht rückgängig zu machenden Prozess; auf Platin- und Kupferoxydplatten wirkt Ozon auch ermüdend, jedoch nur schwach und nur vorübergehend, d. h. bei Entfernung des Ozons kehren diese Platten in ihren ursprünglichen Zustand zurück. Die Art und Weise der Wirkung des Ozons lässt Verf. dahingestellt. Er vermutet nur, dass es „kontaktelektrisch" wirken möchte. Dass es sich um Oxydation des Kupfers handeln möchte, hält Verf. für ausgeschlossen. Da Kupferoxydul so ermüdet wie Kupfer, Kupferoxyd aber fast gar nicht ermüdet, so könnte es sich nur um ein Kupferperoxyd handeln. Von diesem hält es Verf. aus Analogiegründen für unwahrscheinlich, dass es lichtelektrisch unempfindlich wäre. Wenn er ausserdem weiter argumentiert, dass bei der Bildung von Kupferperoxyd das Kupfer über Kupferoxyd hinweggehen müsse, so darf ihm hierin allerdings widersprochen werden. — Teilweise ist die lichtelektrische Unempfindlichkeit bei Gegenwart von Ozon auch dadurch bedingt, dass das Ozon im Ultraviolett gerade die Strahlen sehr stark absorbiert, welche lichtelektrisch die wirksamsten sind.

Als Lichtquelle für die ausgeführten Versuche diente eine Bogenlampe, deren ultraviolette Strahlung durch Reguliervorrichtungen genau reproduzierbar gemacht

war. Die Erzielung dieser Reproduzierbarkeit ist ein methodisch wichtiger Fortschritt. *Baur.*

---

16. Über die Bildung des Ozons bei hohen Temperaturen von J. K. Clement (Dissert. Göttingen **1904**, 50 S.). Verschiedene Forscher wollten eine Bildung von Ozon aus Sauerstoff bei hohen Temperaturen, in der Nähe von Flammen und in Devilles heisskalter Röhre, bemerkt haben. Hierdurch angeregt, versuchte Verf., das Gleichgewicht zwischen Ozon und Sauerstoff bei 2000—2200°, in der Nähe elektrischer Glühkörper, zu bestimmen. Indessen stellte sich heraus, dass das, was in jenen ältern Angaben für Ozon gehalten worden war, in der Tat Stickoxyd ist, und dass keine Spur von Ozon beim Erhitzen von Sauerstoff auf 1000—3000° und rasche Abkühlung erhalten werden kann. Der Nachweis wurde namentlich dadurch ermöglicht, dass wir jetzt im Tetramethyl-*p*-*p*-diamidodiphenylmethan ein Reagens besitzen, welches Stickoxyd und Ozon sicher unterscheiden lässt, indem es sich mit jenem gelb, mit diesem violett färbt. Der Gegenversuch — Überleiten von ozonisiertem Sauerstoff über einen brennenden elektrolytischen Glühkörper — ergab auch, dass Ozon dabei praktisch momentan zerfällt. Um dafür zahlenmässige Angaben zu bekommen, bestimmte Verf. die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons bei tiefern Temperaturen. Hierin war bereits Warburg (Drud. Ann. **9**, 1286. 1902) vorangegangen. Verf. vermag dessen Resultate im wesentlichen zu bestätigen, und er erweitert sie durch Bestimmungen bei einer grössern Reihe von Temperaturen zwischen 100 und 243°. Die Versuche bestanden im Durchleiten von ozonisiertem Sauerstoff durch ein Glasgefäss, das in einem Schwefelsäurethermostaten sich befand. Es wurde die Zeit bestimmt, während der das Gas in dem Gefäss verweilte, und sein Ozongehalt vor Eintritt und nach Austritt aus demselben gemessen. Unter Annahme der zweiten Reaktionsordnung werden aus den Versuchen die betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten berechnet. Es ergibt sich, dass deren Änderung mit der Temperatur sich durch:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{A}{T^2}$$

(wo A eine Konstante ist) gut darstellen lässt. Durch Extrapolation auf 1000° findet man nun die gesuchte Zerfallsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur. Es nimmt der Ozongehalt bei 1000° von 1 auf 0·001% in 0·00067 Sekunden ab, so dass keine Hoffnung besteht, nach dem Prinzip der heisskalten Röhre etwas über die Beständigkeit des Ozons bei sehr hohen Temperaturen zu erfahren.

Anhangsweise versucht Verf., die Maximaltensionen von glühendem Kupfer- und Aluminiumoxyd elektrometrisch zu bestimmen, indem er über glühende Späne von Kupfer und Aluminium Stickstoff leitet, der etwas Sauerstoff enthält, und das Gas sodann an eine Platinelektrode hinführt, deren Potential mit Dolezaleks Quadrantelektrometer gemessen wird. Er findet so einen Sauerstoffdruck von ca. 2×10^{-8} mm *Hg*. Wenn dies auch nicht die gesuchte Dissociationsspannung ist, so sieht man doch, wie weit Stickstoff sich reinigen lässt. *Baur.*

---

17. Über die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern von E. Bose (Drud. Ann. **9**, 164—184. 1904). Es wird durch Versuche ermittelt, dass die Elektrizitätsleitung in den Nernstschen Glühstäben elektrolytisch geschieht. Denn lässt man den Stift im abgeschlossenen Raum

brennen, aus dem man die Gase fortwährend wegpumpt, so zeigt sich, dass der Stift Sauerstoff abgibt. Gleichzeitig schwärzt er sich von der Kathode her, indem Dendriten von Metall nach der Anode hin wachsen. Dieser Vorgang ist naturgemäss mit einer Zunahme der Leitfähigkeit verbunden. Lässt man nun Sauerstoff zutreten, so findet augenblicklich Rückoxydation statt, wobei der Stift wieder weiss wird und seinen frühern Widerstand zurückgewinnt. Dies Verhalten liefert zugleich die Erklärung dafür, dass ein mit Gleichstrom gespeister Stift nicht in sehr kurzer Zeit elektrolytisch zerlegt wird, sondern sich viele Hunderte von Stunden erhält. Der Effekt der Elektrolyse wird eben durch die Depolarisation des Sauerstoffs aufgehoben. Dass der von dem brennenden Stift wegpumpbare Sauerstoff wirklich durch Elektrolyse entstanden ist und nicht etwa durch eine merkliche Dissociationsspannung hervorgerufen wird, zeigt sich darin, dass ein mit Wechselstrom gespeister Stift das Kathodenlichtvakuum nicht stört. Dies und der Umstand, dass ein glühender Stift durch Wasserstoff nicht reduziert wird, zeigen, wie gering die Zersetzungsspannungen der zum Bau der Nernstschen Stifte verwendeten Oxyde selbst bei Weissglut sind.

Eine eigentümliche Erscheinung ist bei den im Vakuum mit Gleichstrom brennenden Stiften zur Beobachtung gekommen, darin bestehend, dass in der Umgebung des Stiftes ein blaues Leuchten auftrat, ähnlich dem Himmelsblau. Vgl. darüber das nächste Referat. *Baur.*

---

18. Bemerkungen über Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum, sowie Beobachtungen über Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden von Emil Bose (Drud. Ann. 9, 1061—1069. 1904). Die in vorstehend referierter Arbeit beobachtete Erscheinung des blauen Lichts in der Umgebung glühender Nernstscher Stifte schien zunächst ihre Erklärung durch Entstehung feinsten Staubes aus dem Material der Stifte zu finden. Indessen besitzt das blaue Licht keine Polarisation, auch hat es kein kontinuierliches Spektrum, sondern ein Linienspektrum. Die Erscheinung muss daher als Gasentladung aufgefasst werden, für die, wie J. Stark bemerkt, bei Gleichstrom die Bedingungen dadurch gegeben sind, dass sich kathodisch Metall ausscheidet, wie vom Verf. zuvor erwiesen.

Weiter teilt Verf. mit, dass es ihm gelungen ist, Kathodenstrahlen zu beobachten, die von Tellur- und Selenkathoden ausgehen. Dies ist interessant in bezug auf die Frage, ob auch reine Anionenbildner Kathodenstrahlen aussenden können. Zwar wird die Frage damit nicht völlig entschieden, denn die genannten beiden Metalloide sind zwar vorwiegend als Anionenbildner bekannt, doch ist es nicht ausgemacht, ob sie nicht gelegentlich auch Kationen bilden können. Mit Rücksicht auf die Leitfähigkeit der geschmolzenen Chloride des Tellurs scheint dies sogar einigermassen wahrscheinlich. Dagegen gelingt es nach den Versuchen des Verf. nicht, an Kathoden aus Bleisuperoxyd Kathodenstrahlen auftreten zu lassen.

Dass von Leitern zweiter Klasse Kathodenstrahlen ausgehen können, weiss man zwar nach dem Verhalten der Glaswandungen elektrodenloser Röhren. Doch kann man dies, wie Verf. findet, auch an besser leitenden Elektrolyten bestätigen, indem an konzentrierter Schwefel- und Phosphorsäure, ebenso an wasserhaltigen Ätzalkalien, Kathodenstrahlen leicht erhalten werden können. Bei Verwendung von Schwefelsäure findet nebenbei lebhafte Zersetzung zu schwefliger Säure statt. *Baur.*

---

19. Die Wärmestrahlung der Wasserstoffflamme von O. Tumlirz (Sitzungsber. Akad. Wiss. zu Wien **113**, Abt. II a. April 1904). Es wird mit Hilfe des vom Verf. früher (Sitzungsber. Akad. Wiss. zu Wien **112**, Abt. II a. Dezbr. 1903) beschriebenen Strahlungsmessapparats die Gesamtstrahlung der Wasserstoffflamme gemessen und in Beziehung gesetzt zu der in der Flamme entwickelten Wärmemenge. Es ergibt sich, dass, wenn Wasserstoff in Luft brennt, 6·15% der Verbindungswärme als strahlende Wärme ausgesendet wird. — Dies Ergebnis zeigt, dass die Strahlung der Gase (hier des gasförmigen Wassers) bei höhern Temperaturen (über 2000°) in Wirklichkeit viel mehr beträgt, als man früher anzunehmen geneigt war. Am besten erhellt dies aus der Gegenüberstellung des für die Wasserstoffflamme gefundenen Wertes mit dem vom Verf. für eine leuchtende Flamme, nämlich der Amylacetatlampe, bestimmten von 9·56%. *Baur.*

---

20. Beitrag zur Strahlung der Gase von W. Nernst (Physik. Zeitschr. 5, 777—780. 1904. Naturforschervers. Breslau). Aus der Druckabnahme nach der Explosion eines in einer Bombe befindlichen entzündlichen Gasgemisches kann man den pro Zeiteinheit stattfindenden Wärmeverlust berechnen, wenn die spezifische Wärme des sich abkühlenden Gases gegeben ist. Dieser Wärmeverlust setzt sich zusammen aus Leitungs- und Konvektionsverlust einerseits und aus Strahlungsverlust anderseits. Indem der Verf., gestützt auf experimentelle Erfahrung, den Verlust durch Leitung und Strahlung der ersten Potenz des Temperaturunterschieds proportional betrachtet, gelangt er für die gesamte Wärmeabgabe zu der Formel:

$$-\frac{dQ}{dt} = \alpha(T - T_0) + \beta(T^n - T^n),$$

wo T die absolute Temperatur und α und β die Koeffizienten der Leitung (und Konvektion) und der Strahlung des sich abkühlenden Gases bedeuten. Verf. leitet nun aus einem von Langen gegebenen Abkühlungsdiagramm (Druck—Zeitdiagramm) eines Wasser—Luftgemisches die Werte von $\frac{dQ}{dt}$ ab und findet dass dieselben sich aus der angegebenen Formel mit sehr gutem Anschluss an den Versuch berechnen lassen, wenn er den Exponenten $n = 4$ setzt. Es zeigt sich also das überraschende Ergebnis, dass das strahlende Gas dem Stefanschen Gesetze folgt, jenem Gesetz, das streng für den schwarzen Körper gilt. In der Tat findet sich auch, dass der Koeffizient β, der für die betrachtete Gasmasse (34 Liter) in absolutem Mass $2{\cdot}89 \times 10^{-9} \frac{\text{kal.}}{\text{sek.}}$ betrug, nur etwa dreimal kleiner ist als derjenige eines schwarzen Körpers von denselben Dimensionen (ca. 6000 qcm Oberfläche), welcher sich zu $7{\cdot}7 \times 10^{-9} \frac{\text{kal.}}{\text{sek.}}$ berechnet.

Aus diesem Ergebnisse muss, wie in der Diskussion zu dem Vortrage des Verf. hervorgehoben wird, geschlossen werden, dass das Wasser—Luftgemisch bei ca. sechs Atmosphären Druck und ca. 2000° abs. annähernd kontinuierlich strahlt, und zwar durchschnittlich so stark, dass die Dicke der strahlenden Schicht (der innere Durchmesser der Bombe) hinreicht, um die Strahlung nabezu schwarz zu machen.

Ältere Vorstellungen von der Geringfügigkeit der Strahlung erhitzter Gase werden dadurch von neuem erschüttert. *Baur.*

---

21. Über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen von E. Bose (Zeitschr. f. wissensch. Phot. **2**, 223—227. 1904). Als Verf. in einem elektrodenlosen evakuierten Rohr, auf dessen Boden sich wasserhaltiges Ätzkali befand, Kathodenstrahlen erzeugte, bemerkte er ziemlich beträchtliche Knallgasentwicklung. Indem er bei Dauerversuchen von mehrern Tagen die durchgeschickte Elektrizitätsmenge (ca. 1 Coul.) in einem Knallgasvoltameter zu messen vermochte, konnte er die im Rohr gleichzeitig entwickelte Menge Gas damit in Beziehung setzen und prüfen, ob die Wirkung der Kathodenstrahlen rein elektrolytisch (also dem Faradayschen Gesetz entsprechend) wäre. Es fand sich, dass dies nicht der Fall ist, indem das im Rohr entwickelte Gas den 30fachen Betrag und darüber ausmachte. Das Gas bestand aus Wasserstoff und Sauerstoff, jedoch mit einem Überschuss des erstern über das Verhältnis $2H:O$. Der Überschuss kommt daher, dass der Elektrolyt Sauerstoff absorbiert, der aus ihm nachträglich ausgepumpt werden kann. Demnach üben die Kathodenstrahlen ausser ihrer vermuteten elektrolytischen Wirkung sicher noch eine andere dissociierende Wirkung aus auf Kosten ihrer kinetischen Energie. Eine Überschlagsrechnung, bei der die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zu $^1/_{10}$ Lichtgeschwindigkeit angenommen wird, lehrt, dass deren kinetische Energie pro 1 Coulomb 239 kgm beträgt. Durch Vergleich dieser Energie mit der Bildungswärme des Wassers (korrekter wäre vielleicht dessen freie Bildungsenergie zu wählen) findet man, dass beim völligen Übergang in chemische Energie das ca. 1600fache der elektrolytischen Wasserstoffmenge erwartet werden kann. Da ein grosser Teil der Energie der Kathodenstrahlen unmittelbar in Wärme übergeht, bleibt die gefundene Gasmenge hinter der berechneten weit zurück.

Die bläuende Wirkung der Kathodenstrahlen auf Kochsalz und ähnliches mehr fasst Verf. ebenfalls als Dissociation auf, wobei das abgespaltene Chlor den Gasraum erfüllt. Der Rückgang der blauen Farbe durch Erwärmen entspräche sodann der Wiedervereinigung von Chlor und Metall. *Baur.*

Bücherschau.

Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904 von W. Vieweg (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **10**, 510). Stuttgart, E. Encke 1905. Preis M. 2.—.

Der Gegenstand des vorliegenden Heftes ist durch den Titel genau genug bezeichnet, so dass weitere Angaben nicht erforderlich erscheinen. *W. O.*

Anleitung zur Darstellung organischer Präparate von E. Fischer. Siebente, neu durchgesehene und vergrösserte Auflage. 100 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905.

Das Büchlein ist zu allgemein bekannt, als dass es einer Anzeige bedürfte; es genügt, die Veränderungen gegen früher anzugeben. Diese bestehen in einer

Vermehrung des Inhalts, der zu einer Trennung des Pensums der Chemiker und Mediziner geführt hat, und in der Aufnahme von Vorschriften über das Benehmen bei Arbeitsunfällen. *W. O.*

Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle von R. Schenk. 159 S. Leipzig, W. Engelmann 1905. Preis M. 3.60.

Diese Schrift ist eine sehr wertvolle Ergänzung des ausführlichen Werkes von Lehmann. Während nämlich der Entdecker diese interessanten Stoffe zwar nach der Mannigfaltigkeit ihrer Erscheinungen in sehr weitem Umfange untersucht hat, sind doch noch mancherlei Fragen, namentlich quantitativer Art, wie sie die allgemeine Chemie an die Stoffe zu stellen lehrt, unerledigt geblieben. Diese Lücke hat nun der Verf. sehr ausgiebig ausgefüllt, wie der nachstehende Auszug aus dem Inhaltsverzeichnis erkennen lässt.

Kap. 1 bringt die Methoden der Darstellung, die Beschreibung der äussern Erscheinung und die Erörterung, bzw. Ablehnung der Annahme, dass es sich um Gemenge handelt.

Kap. 2 erörtert die beiden Umwandlungspunkte, die als Schmelz- und Klärungspunkt unterschieden werden, und zwar: ihre gegenseitige Lage, Dichtebestimmungen, Abhängigkeit vom Druck, Einfluss fremder Zusätze, Wärmetönungen, isomorphe Mischungen.

Kap. 3 bringt Vergleiche zwischen kristallinischen und isotropen Flüssigkeiten: Zähigkeit, molekulare Oberflächenenergie, Dielektrizitätskonstanten, kalorimetrische Messungen.

Kap. 4 behandelt endlich die mikroskopischen Untersuchungen Lehmanns; einige Nachträge machen den Beschluss.

Wenn auch ein Teil der hier zusammengestellten Arbeiten bereits im Druck erschienen ist, so ist doch so viel Neues, bzw. Zusätzliches in dem Werk enthalten, dass man es als eine sehr nützliche und wertvolle Bereicherung unserer Fachliteratur bezeichnen muss. *W. O.*

Das Weltbild der modernen Naturwissenschaft nach den Ergebnissen der neuesten Forschungen von Karl Snyder. Autorisierte deutsche Übersetzung von H. Kleinpeter. 306 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 5.60.

An anderer Stelle habe ich die englische Urausgabe dieses Werkes als ein Produkt hastiger Journalistenarbeit gekennzeichnet, das auf einer so oberflächlichen Kenntnis der dargestellten Dinge beruht, dass Fehler gröbsten Kalibers nicht ausgeschlossen sind. Die Herstellung einer deutschen Übersetzung erscheint daher auch durch die in der Vorrede betonte löbliche Gesinnung des Verf. nicht gerechtfertigt. So ist denn auch trotz der verbessernden Bemühungen des Übersetzers statt des Bildes nicht selten eine unfreiwillige Karrikatur der modernen Naturwissenschaft entstanden. Dass ein ernsthafter Chemiker daran denken sollte, den so überaus billig auf den Weltmarkt gebrachten Pflanzenzucker durch synthetischen (woraus?) zu ersetzen (Seite 141), erscheint wohl nur dem Verf. möglich, und wenn Seite 177 angegeben wird, dass eine in Salzlösung befindliche und rhythmische Bewegungen ausführende „enthauptete“ Qualle durch J. Löb mittels Zusatzes von „einem Stückchen Kalium oder Calcium“ zum Stillstand gebracht worden sei, so ist in dieser kurzen Darstellung eine solche Summe von Unver-

ständnis enthalten, dass die Entwirrung des Knäuels mehr Raum beanspruchen würde, als die Sache wert ist. Nach Seite 139 soll Kolbe die Weinsäure synthetisch dargestellt haben; tatsächlich war es die Essigsäure. Nach Seite 154 sollen „einige deutsche Experimentatoren" auf Berthelots Anregung die Stickstoffbakterien entdeckt haben!

Dies sind nur einige Proben, um das oben gegebene Urteil zu rechtfertigen; andere liessen sich beibringen, wenn dies erforderlich wäre. Es ist wahrlich an guten deutschen Originalwerken kein solcher Mangel, dass man genötigt wäre, derartige Ramschware als Übersetzung auf unsern Büchermarkt zu bringen, und die ernsthafte Presse sollte ihrer Pflicht, Unbrauchbares genügend zu kennzeichnen, sorgsamer nachkommen, als es in diesem Falle geschehen zu sein scheint.

W. O.

Studies in General Physiology by Jacques Loeb (The Decennial Publications [2] **15**, I u. II). 776 S. Chicago, The University Press 1905. Für Europa T. Fisher Unwin, London.

Die Leser der Zeitschrift sind durch die Referate einzelner Arbeiten des ausgezeichneten Forschers genügend über die Weite seines Gesichtskreises und die Originalität seiner Forschungswege orientiert, so dass eine Kennzeichnung des Geistes, aus welchem die vorliegenden Arbeiten entstanden sind, nicht mehr nötig ist. So sei nur bemerkt, dass es sich um eine Sammlung älterer bis neuester Arbeiten handelt, deren gemeinsamer Zug die experimentelle Beherrschung der verschiedenen Lebenserscheinungen und ihre Zurückführung auf angeb- und aufweisbare, d. h. physikochemische Ursachen handelt. So sind folgeweise die Ortsveränderungen von Tieren durch die Entdeckung der entsprechenden Tropismen, die Regenerationserscheinungen durch die Entdeckung der Heteromorphose und endlich die Befruchtungserscheinungen durch die Entdeckung der experimentellen Parthenogenesis in solchem Sinne um jedesmal fundamentale Schritte gefördert worden, und man kann dem Verf., sowie den Herausgebern des Chicagoer Sammelwerks nur aufrichtig dankbar sein, dass nunmehr das wissenschaftliche Publikum in Stand gesetzt ist, alle diese schönen Arbeiten nebeneinander zu studieren.

Allerdings sind die meisten davon ursprünglich deutsch erschienen und für den Zweck dieser Ausgabe ins Englische übersetzt worden. Es darf wohl die Frage aufgeworfen werden, ob der Abdruck in den Originalsprachen nicht angemessener, weil wissenschaftlicher gewesen wäre, schon als Ausdruck für die Internationalität der Wissenschaft, für welche der Verf. selbst ja ein Ausdruck ist. So bleibt der Wunsch nach einer solchen wahren Originalausgabe übrig, zumal die Übersetzung zwar unter den Augen des Autors, aber doch nicht durch ihn selbst ausgeführt worden ist. Indessen — schlimmsten Falls kann dies ja in den „Klassikern der exakten Wissenschaften" nachgeholt werden. *W. O.*

Cours de Chimie à l'usage des étudiants du P. C. N. par R. de Forcrand. Tome I. Généralités. — Chimie minérale 325 S. — Tome II. Chimie analytique. 317 S. Paris, Gauthier-Villars 1905.

Vor langen Jahren standen die französischen Lehrbücher im Rufe, die besten ihres Faches zu sein. Auf dem Gebiete der Chemie ist das in solcher Beziehung vorhanden gewesene wissenschaftliche Kapital längst verbraucht worden, und es

sind keine Anzeichen dafür vorhanden, dass neues inzwischen gesammelt worden wäre. Das vorliegende Lehrbuch verdient sogar kurzweg das Prädikat ungenügend.

Dies Urteil wird nicht etwa gefällt, weil von der neuern Entwicklung der allgemeinen Chemie sich hier keine Anwendung gemacht findet. In Lehrbüchern, die für die Hand des Anfängers bestimmt sind, hat eine Zurückhaltung der Autoren in bezug auf die neuen Erwerbungen der Wissenschaft eine gewisse Berechtigung, namentlich wenn diese sich nicht persönlich an Fortschritten beteiligt haben und daher Gefahr laufen, falsche Auffassungen auszusprechen. Und da in Frankreich die ausserhalb eines bestimmten Kreises gemachten Entdeckungen durchschnittlich zehn Jahre Zeit zu brauchen pflegen, bevor sie Zutritt finden, so kann man es erklärlich finden, dass Begriffe, wie Ionen, Phasen, Massenwirkung usw. noch als zu jung und zu „hypothetisch" angesehen werden, um das unverdorbene Gemüt des Anfängers mit ihnen zu vergiften. Man kann sogar zugeben, dass jemand ein recht gutes Lehrbuch schreiben könnte, ohne jene Begriffe zu benutzen, wenn es auch bei deren sachgemässer Anwendung natürlich sehr viel besser geschrieben werden würde.

Was jenes harte Urteil bedingt hat, liegt auf anderm Boden, in der wissenschaftlich-pädagogischen Methodik. Dass wiederum ein langer Abschnitt Généralités vorausgeschickt wird, in welchem von chemischen Begriffen Gebrauch gemacht wird, die erst viel später (wenn überhaupt) erklärt werden, ist schon ein grober Fehler, aber er ist so häufig, dass man fast die Hoffnung aufgeben muss, ihn vermieden zu sehen. Schlimmer aber sind die Fehler, die der Verf. auf eigene Rechnung macht. Aus der traditionellen Schwierigkeit, chemische und physikalische Vorgänge zu unterscheiden, hilft er sich mit der Definition (auf Seite 4!): „Die chemischen Vorgänge bestehen in einer Änderung des Molekulargewichts der Stoffe, welche reagieren. Jedesmal, wenn ein Vorgang stattfindet, ohne dass sich das Molekulargewicht des Stoffs ändert, liegt ein physikalischer Vorgang vor." Es ist also ein physikalischer Vorgang, wenn Methylanilin sich durch Erhitzen in Toluidin verwandelt. — Natürlich wird alsbald die Atom- und Molekularhypothese dargelegt, und auf Seite 7 folgt ein Paragraph unter der Überschrift: „Die Chemie ist eine Experimentalwissenschaft."

Die chemischen Gesetze werden in Fundamentalprinzipien, allgemeine und spezielle Gesetze eingeteilt. Erstere sind drei: das Prinzip von der Erhaltung der Masse, das von der Erhaltung der Energie und — das der grössten Arbeit! Als „allgemeine" Gesetze werden angeführt das der konstanten Proportionen und das folgende: „Die einfachsten Formeln entsprechen einem Gasvolumen, welches dem von zwei Atomen Wasserstoff gleich ist." Als „besondere" Gesetze werden angegeben das der multiplen Proportionen und das der Verbindungsgewichte. Dann folgen Angaben über die Gasgesetze und ihre Anwendung zu Molekular- und Atomgewichtsbestimmungen.

In solcher Weise könnte man lange fortfahren. So ist es eine Art Trost für den Berichterstatter, dass er nicht weiss, wer die armen P. C. N.-Studenten sind, die dies lernen müssen. In Deutschland hatten sie ehemals viele Leidensgenossen, die unter ähnlichen Lasten seufzten, aber ganz so schlimm ist es bei uns doch nicht mehr. *W. O.*

Bestimmung von Molekulargewichten in siedender konzentrierter Schwefelsäure.

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche bezweckten, die Leistungsfähigkeit meines Apparates für direktes Sieden auch bei höhern Temperaturen zu erproben, habe ich unter anderm konzentrierte Schwefelsäure als Lösungsmittel verwendet. Die Versuche wurden in dem (Fig. 1) abgebildeten Apparat für direktes Heizen[1]) ausgeführt, welcher im wesentlichen aus einem auf dem Ausschnitt einer Asbestscheibe ruhenden, dreifach tubulierten Siederohr, *A*, besteht. Unten ist dieses von einem als Luftmantel dienenden Glaszylinder, *G*, umgeben, der oben durch einen in zwei Hälften geteilten Asbestdeckel verschlossen wird. Zum Schutz gegen die Flammengase ist der Boden des Siederohres mit einer Haube von Asbestpapier bedeckt, welche dicht an der Asbestpappe anliegt. Aufkleben des Asbestpapiers mit Wasserglas ist für höhere Temperaturen nicht zu empfehlen, da es die Neigung zum Springen erhöht. Um ein Eintreten der Flammengase in den Luftmantel *G* zu verhindern und eine stagnierende Luftsäule in demselben zu sichern, werden, wie die Figur andeutet, alle Öffnungen desselben mit Asbest verstopft. Sobald man glaubt, davon absehen zu können, das Siederohr während des Versuchs zu beobachten, wie bei allen Substanzen, deren Verhalten gegen das Lösungsmittel bereits bekannt ist, füllt man den Luftmantel *G* ganz mit Asbest oder Glaswolle bis über den Ansatz der Tuben hinaus und erzeugt so den wirksamsten Wärmeschutz. Der hier verwendete weite Luftmantel macht selbst für die Siedetemperatur der Schwefelsäure (über 330°) einen Dampfmantel unnötig.

Zu allen Versuchen wurde die verwendete reine Schwefelsäure aus einer Glasretorte (Fig. 2) fraktioniert destilliert. Nur der konstant

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 246 (1896) und **40**, 131—132 (1902).

bei 331.7° (unkorrigiert) übergehende mittlere Teil fand Verwendung. Er wurde unter Schutz vor Luftfeuchtigkeit in Glaspipetten oder Kölbchen aufgefangen und eingeschlossen[1]). Zu jedem Versuch diente Schwefelsäure aus einem frisch geöffneten Gefässe.

Aufdestillieren von Wasser und Zurücktropfen desselben in die siedende Schwefelsäure gefährdet das Siederohr. Um dieses unbedingt zu sichern, kann am Kühlrohr, Fig. 1, *T*, die Warze, *W*, angeblasen werden, in welcher Wassertropfen bereits mit heisser Schwefelsäure zusammentreffen. Der Inhalt dieser Warze ist durch Wägen oder Messen zu ermitteln und für die Berechnung der Konzentration in Abzug zu bringen. Bei ganz konstant übergehender Schwefelsäure ist diese Warze nicht nötig. Zur Abhaltung von Luftfeuchtigkeit dient das mit Glaswolle und Phosphorpentoxyd beschickte Röhrchen *R*.

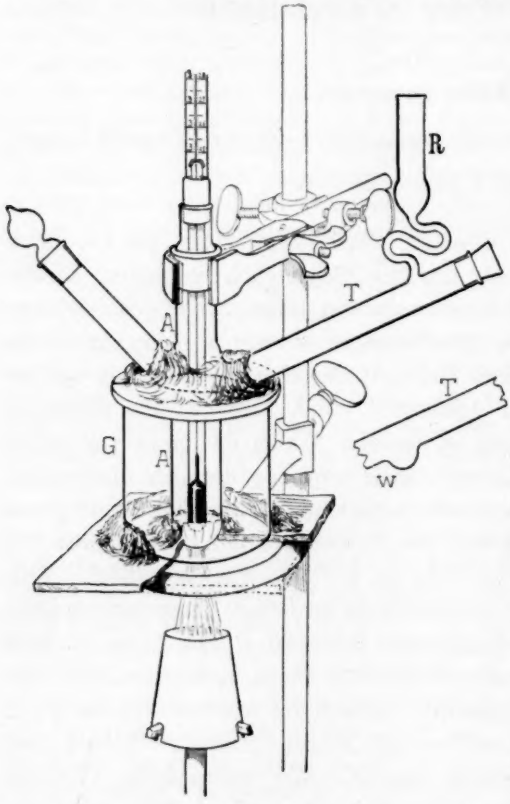


Fig. 1.
Siedeapparat zum direkten Heizen, besonders für höhere Temperaturen.

Das Thermometer war ein nicht variables Quecksilberthermometer mit Stickstoffüllung; es gestattete, direkt $^1/_{100}$-Grade abzulesen, und umfasste eine Skala von 4 Graden.

Die Zahl der in siedender Schwefelsäure beständigen Substanzen, bei denen Salzbildung nicht in Betracht kommt, ist sehr gering. Um die molekulare Siedepunktserhöhung empirisch festzustellen, erschienen Versuche mit Arsenigsäureanhydrid besonders wünschenswert. Sein Molekulargewicht ist sowohl durch Dampfdichtebestimmungen, wie durch Bestimmungen in sie-

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 252 (1896).

dendem Nitrobenzol[1]) bereits ermittelt und entsprechend der Formel As_4O_6 gefunden worden. Leider erwies sich Arsenigsäureanhydrid durch die bald beginnende Entwicklung von Schwefeldioxyd als wenig widerstandsfähig gegen siedende Schwefelsäure und konnte nur bei rasch ausgeführten Versuchen brauchbare Werte liefern. Immerhin durfte man hoffen, durch Vergleich der mit Arsenigsäureanhydrid und Borsäureanhydrid erhaltenen Zahlen ein Urteil darüber zu gewinnen, ob dem Borsäureanhydrid die Formel $B_2O_3 = 70$ oder $B_4O_6 = 140$ zukomme.

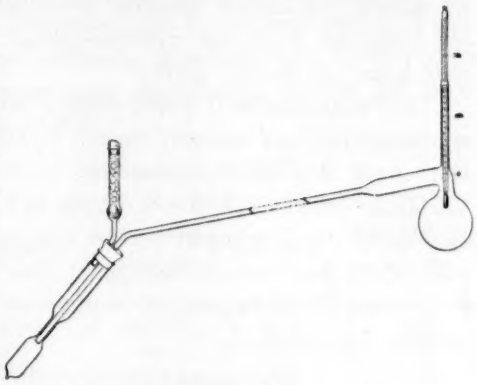


Fig. 2.
Vorrichtung zur Destillation der Schwefelsäure.

Zunächst wurde mit Borsäureanhydrid unter Annahme der Formel B_4O_6 die molekulare Erhöhung bestimmt.

Aus den ersten beiden folgenden Versuchsserien ergibt sich nach den direkten Thermometerablesungen die molekulare Erhöhung = 53·3°, welche den spätern Berechnungen zugrunde gelegt ist.

Borsäureanhydrid, $B_4O_6 = 140$.

Nr. des Versuchs	g Schwefelsäure	g Substanz	g auf 100 g Schwefelsäure	Erhöhung	Molekulare Erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht mit molekularer Erhöhung = 53·3
I.	22·6	0·105	0·465	0·18	54·2	138
I.	22·6	0·214	0·947	0·37	54·7	136
I.	22·6	0·320	1·42	0·55	54·2	138
I.	22·6	0·443	1·96	0·715	51·1	146
II.	21·8	0·1342	0·616	0·245	55·7	134
II.	21·8	0·2548	1·17	0·450	53·8	139
II.	21·8	0·3720	1·71	0·646	52·9	141
II.	21·8	0·4894	2·24	0·805	50·3	148
III.	29·2	0·2792	0·96	0·36	52·8	142
III.	29·2	0·5350	1·83	0·67	51·2	146
III.	29·2	0·7854	2·69	0·94	48·9	152

[1]) E. Mitscherlich, Lieb. Ann. **12**, 165 (1834). — V. und C. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1117 (1879). — A. Scott, Proc. Royal. Soc. Edinb. **14**, 410 (1884); H. Biltz, Diese Zeitschr. **19**, 385 (1896).

Arsenigsäureanhydrid.

Die in der folgenden Versuchsreihe I erhaltenen Werte sind durch Einwerfen von groben Stücken Arsenigsäureanhydrid erhalten worden. Sie erreichen nicht das wahrscheinliche Molekulargewicht As_4O_6, sind aber höher als dessen Hälfte.

In Versuchsreihe II wurde durch Einbringen feinpulverigen Arsenigsäureanhydrids und rasches Arbeiten die Oxydationswirkung der Schwefelsäure nach Möglichkeit beschränkt.

Dass dadurch die Werte erhöht und in nahe Übereinstimmung mit der Formel As_4O_6 gebracht werden konnten, deutet wohl darauf, dass die verwendete Konstante berechtigt ist, und Borsäureanhydrid ein doppelt so grosses Molekulargewicht besitzt, als bisher angenommen wurde, nämlich $140 = B_4O_6$.

Arsenigsäureanhydrid, $As_4O_6 = 396$.

a. bei langsamem Sieden.

Nr. des Versuchs	g Schwefelsäure	g Substanz	g auf 100 g Schwefelsäure	Erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht mit molekularer Erhöhung = 53·3
I.	20·7	0·1300	0·628	0·135	248
I.	20·7	0·2524	1·22	0·235	277
I.	20·7	0·3866	1·87	0·350	285
I.	20·7	0·5176	2·50	0·495	269
b. bei schnellerem Arbeiten.					
II.	20·2	0·149	0·738	0·095	414
II.	20·2	0·313	1·55	0·255	324
II.	20·2	0·4504	2·23	0·325	366
III.	31·3	0·2872	0·92	0·17	288
IV.	26·6	0·2074	0·78	0·13	320
V.	26·6	0·3046	1·14	0·16	380
VI.	27·8	0·2832	1·02	0·13	418
VII.	24·6	0·2866	1·16	0·18	343
VIII.	24·6	0·2728	1·11	0·13	455
IX.	28·2	0·3874	1·37	0·18	406
X.	29·5	0·4808	1·63	0·23	378
XI.	29·4	0·5801	1·97	0·28	375

Arsensäureanhydrid.

Mit Arsensäureanhydrid, welches aus Arsensäure durch Erhitzen bis zur dunklen Rotglut dargestellt wurde, konnten keine brauchbaren Zahlen erhalten werden; bei Einbringen der Substanz machte sich alsbald starke Dampfentwicklung bemerkbar, die wohl auf die Bildung von Schwefelsäureanhydrid zurückzuführen ist.

Während bei den Versuchen mit Arsenigsäureanhydrid die beim Sieden durch Spuren von Eisen sich schwach bräunlich färbende Schwefel-

säure auf Zusatz der Substanz bald entfärbt wurde, fand bei Verwendung von Arsensäureanhydrid eine solche Entfärbung nicht statt. Gegenwart von Arsenigsäureanhydrid und Schwefeldioxyd sind danach ausgeschlossen. Das bei den voraufgehenden Versuchen mit Arsenigsäureanhydrid etwa entstehende Arsensäureanhydrid musste die Molekularwerte herabdrücken, denn die folgenden Zahlen liegen noch erheblich unter dem für As_2O_5 berechneten Molekulargewicht = 230.

Arsensäureanhydrid, $As_2O_5 = 230$.

Nr. des Versuchs	g Schwefelsäure	g Substanz	g auf 100 g Schwefelsäure	Erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht mit molekularer Erhöhung = 53·3
I.	19·9	0·1046	0·526	0·15	187
	19·9	0·2010	1·01	0·28	192
	19·9	0·3340	1·68	0·48	187
	19·9	0·5164	2·59	0·77	179
II.	26·6	0·2692	1·01	0·31	174
III.	27·8	0·3176	1·14	0·40	152
IV.	29·5	0·3284	1·11	0·34	174
	29·5	0·6292	2·13	0·68	167
	29·5	0·8326	2·82	0·88	171
V.	29·2	0·3008	1·03	0·31	177
	29·2	0·5846	2·00	0·63	169
	29·2	0·8426	2·88	0·92	167

Molybdänsäureanhydrid, $MoO_3 = 144$.

Nr. des Versuchs	g Schwefelsäure	g Substanz	g auf 100 g Schwefelsäure	Erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht mit molekularer Erhöhung = 53·3
I.	20·9	0·1542	0·738	0·15	262
	20·9	0·3306	1·58	0·30	281
	20·9	0·5170	2·47	0·47	280
	20·9	0·6970	3·33	0·615	289
II.	20·8	0·1772	0·852	0·165	275
	20·8	0·3390	1·63	0·335	259
	20·8	0·5298	2·55	0·515	264
	20·8	0·7108	3·42	0·655	278
	20·8	0·8978	4·32	0·795	290
III.	29·7	0·2834	0·95	0·22	230
	29·7	0·6146	2·07	0·45	245
	29·7	0·9290	3·33	0·65	273
IV.	32·8	0·2856	0·87	0·20	232
	32·8	0·5844	1·78	0·37	256
	32·8	0·8869	2·70	0·54	266

Das geglühte Molybdänsäureanhydrid löste sich anscheinend ohne Zersetzung mit dunkelbrauner Farbe. Die Bestimmungen lassen das Anhydrid gegenüber der bisher angenommenen Formel MoO_3 als Mo_2O_6 bimolekular erscheinen.

Sulfate des Natriums und Kaliums.

Zu auffallenden Ergebnissen führten auch Versuche mit Natrium- und Kaliumsulfat. Am einfachsten schien hier die Annahme, dass aus jedem Molekül Na_2SO_4, bzw. K_2SO_4 durch Anlagerung von Schwefelsäure je zwei Moleküle des Bisulfats entständen, und somit das halbe Molekulargewicht des Sulfats gefunden würde. Eintretende elektrolytische Dissociation konnte die Werte noch weiter erniedrigen. Die erhaltenen Werte liegen aber zwischen dem ganzen und halben Molekulargewicht.

Natriumsulfat, $Na_2SO_4 = 142$.

Nr. des Versuchs	g Schwefelsäure	g Substanz	g auf 100 g Schwefelsäure	Erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht mit molekularer Erhöhung = 53·3
I.	21·5	0·1532	0·71	0·310	122
	21·5	0·3440	1·60	0·725	118
	21·5	0·4600	2·14	1·035	110
	21·5	0·5772	2·68	1·350	106
II.	28·8	0·4555	1·58	0·71	119
	28·8	0·7690	2·32	1·19	122
III.	29·0	0·4022	1·39	0·60	123
	29·0	0·7886	2·72	1·22	119

Kaliumsulfat, $K_2SO_4 = 174$.

I.	25·8	0·4490	1·74	0·68	136
	25·8	0·8176	3·17	1·30	130

Aus dem zu hohen Molekulargewicht wäre zu schliessen, dass eine Association der primär entstehenden Bisulfatmoleküle stattfindet. Am einfachsten erscheint es anzunehmen, dass unter Wasseraustritt Pyrosulfat entsteht. In der Tat gaben Versuche mit Natrium-, bzw. Kaliumpyrosulfat annähernd normale Werte, welche auf die Beständigkeit beider Salze in siedender Schwefelsäure hindeuten.

Dass aus Bisulfat in siedender Schwefelsäure Pyrosulfat entsteht, wird auch durch das höhere Molekulargewicht bestätigt, welches Kaliumbisulfat selbst geliefert hat.

Natriumpyrosulfat, $Na_2S_2O_7 = 222$.

Nr. des Versuchs	g Schwefelsäure	g Substanz	g auf 100 g Schwefelsäure	Erhöhung	Berechnetes Molekulargewicht mit molekularer Erhöhung = 53·3
I.	32·6	0·4158	1·27	0·29	234
	32·6	0·7805	2·39	0·51	250
II.	28·3	0·4773	1·69	0·40	225
	28·3	0·8225	2·91	0·80	194
III.	28·3	0·4984	1·76	0·46	204
	28·3	0·8890	3·14	0·80	210

Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7 = 254$.

I.	26·6	0·5069	1·91	0·44	231
	26·6	0·9043	3·40	0·80	227
II.	25·7	0·5140	2·00	0·51	209
	25·7	0·9310	3·62	0·94	205
	25·7	1·3174	5·13	1·36	201
III.	27·9	0·5355	1·91	0·47	217
	27·9	0·9242	3·28	0·82	215
	27·9	1·3276	4·76	1·22	208

Kaliumbisulfat, $KHSO_4 = 136$.

I.	26·1	0·5944	2·28	0·53	229
	26·1	1·0092	3·87	0·84	245
	26·1	1·4810	5·67	1·29	235
II.	26·3	0·4800	1·82	0·39	249
	26·3	0·8784	3·34	0·68	262
	26·3	1·2856	4·89	1·03	253

Die bei der Bildung von Pyrosulfat austretende Wassermenge geht beim Sieden der Schwefelsäure allmählich fort, da sich in den Schwefelsäuredämpfen immer dasselbe Gleichgewicht zwischen Anhydrid und Wasser herstellen wird. Es ist natürlich, dass die gewonnenen Zahlen nur den Anspruch auf orientierenden Wert erheben können.

Kontrolle der empirisch gefundenen molekularen Erhöhung.

Aus der Verdampfungswärme der Schwefelsäure, welche bei 326° nach Person[1]) = 122·12 Kal. beträgt, ergibt sich nach der Formel von Arrhenius-Beckmann:

[1]) Physik.-chemische Tabellen von Landolt und Börnstein (2. Aufl.) 347 und Compt. rend. **23**, 1846.

$$K = \frac{0{\cdot}0198\, T^2}{W}$$

$$\left[\begin{array}{l} T = \text{absol. Temp.} = 273^0 + 326^0, \\ W = \text{lat. Gramm-Verdampfungswärme} = 122{\cdot}12 \text{ Kal.} \end{array}\right]$$

die molekulare Erhöhung $K = 58{\cdot}2$.

Die obige molekulare Erhöhung $K = 53{\cdot}3$ würde nach dieser Formel zur latenten Verdampfungswärme $W = 133{\cdot}3$ Kal. führen.

Eine Berechnung nach der Trouton-Schiffschen Formel

$$0{\cdot}00096\, TM \left[\begin{array}{l} T = 273^0 + 326^0, \\ M = \text{Molekulargew.} = 98 \end{array}\right]$$

ergibt die Siedepunktskonstante $K = 56{\cdot}3$.

Die Übereinstimmung der auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Konstanten ist grösser, als erwartet werden durfte. Bekanntlich wird angenommen, dass Schwefelsäure schon beim Siedepunkt zum Teil in Anhydrid und Wasser dissociiert ist und Destillate liefert, welche stets etwas Wasser enthalten. Von einer Korrektion des Molekulargewichts, M, in der Trouton-Schiffschen Formel wurde aber abgesehen, weil diese Verhältnisse selbst noch revisionsbedürftig erschienen. Auch ist die unbekannte Dampftension des Arsenigsäureanhydrids bei Gegenwart von Schwefelsäure unberücksichtigt geblieben, für dessen Dampfdichtebestimmung Biltz (a. a. O.) als unterste Temperaturgrenze 518° angibt. Vorerst wollte ich nur zeigen, dass mein Siedeapparat für direktes Heizen ohne Schwierigkeit auch bei höhern Temperaturen Verwendung finden kann.

Zu den mitgeteilten Siedeversuchen sei noch bemerkt, dass die zunächst mit Herrn Privatassistent Dr. Eickelberg erhaltenen Ergebnisse einige Jahre später unter Anwendung anderer Instrumente und Materialien mit Herrn Privatassistent Dr. H. Wagner kontrolliert und ergänzt worden sind.

Leipzig, den 9. Juni 1906.

Zur Anwendung der Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten bei höhern Temperaturen.

Von

Ernst Beckmann.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

Vor zwei Jahren habe ich einen Dampfstromapparat mit Rückfluss beschrieben[1]), in welchem Lösungsmittel bis etwa 200° Siedepunkt ohne Schwierigkeit verwendet werden können. Um einem Springen des Apparates bei höherer Temperatur vorzubeugen, hat G. Walther[2]) vorgeschlagen, das Siederohr nicht mit dem Dampfentwickler zu verschmelzen, sondern die Schmelzstelle durch einen Glasschliff zu ersetzen; auch hat er versucht, aus dem gleichen Grunde einen durchbohrten Schliff am Kühler zu vermeiden, und das Abflussrohr, welches die im Kühler kondensierte Flüssigkeit zum Dampfentwickler zurückführen soll, in einen obern und untern Teil zu trennen, welche durch Kork verbunden werden. Je nachdem er den Innenkühler bis hinter das Abflussrohr zurückzieht oder über dasselbe nach dem Siederohr hin vorschiebt, gelingt es, die kondensierte Flüssigkeit in den Dampfentwickler oder das Siederohr zu bringen.

A. Smits[3]) befestigt ebenfalls das Siederohr im Dampfentwickler mittels Glasschliff, welcher gestattet, die Dämpfe aus dem Siederohr in den Seitenkühler eintreten zu lassen oder behufs Niveauablesung durch Drehung die Verbindung von Dampfentwickler und der Atmosphäre herzustellen. Bei diesem Apparat ist ein Rückfluss des kondensierten Lösungsmittels in den Dampfentwickler durch Knickung des den Kühler aufnehmenden Seitentubus gesichert. Dadurch wird aber ein direktes Zurückführen des Lösungsmittels in das Siederohr unmöglich.

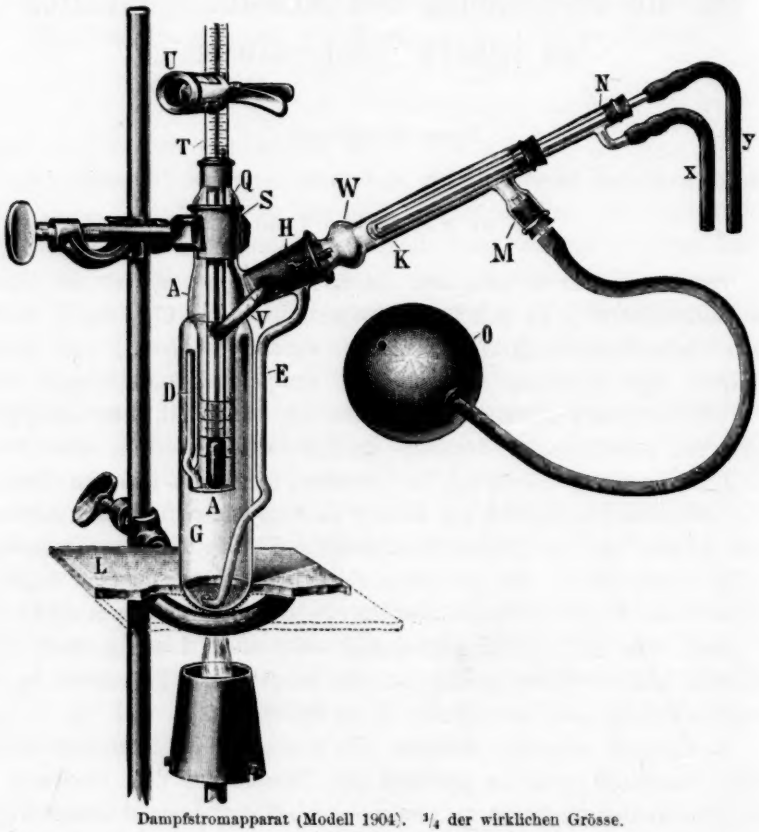
---

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 164 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 78 (1904).

[3]) Chemisch Weekblad **1**, 32 (1904).

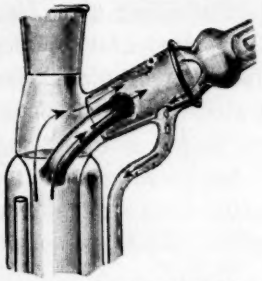
Inzwischen ist von mir selbst der Apparat in folgender Weise vereinfacht und widerstandsfähiger gemacht worden (Fig. 1). Die Tuben sind bis auf diejenigen zur Aufnahme des Seitenkühlers und des Thermometers beseitigt. Das Einwerfen der Substanz hat durch den Thermometertubus zu geschehen. Für den Druckausgleich zwischen Dampfmantel und Atmosphäre wird bei der Niveauablesung durch das zum



Dampfstromapparat (Modell 1904). 1/4 der wirklichen Grösse.
Fig. 1.

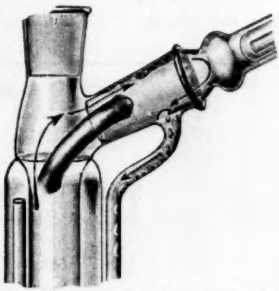
Kühlertubus führende Verbindungsrohr *V* gesorgt. Das Kühlrohr *K*, welches in den Tubus *H* eingeschliffen ist, besitzt drei Bohrungen, von denen die weiter nach dem Siederohr zuliegende ausschliesslich dazu dient, den Druckausgleich durch *V* zu bewirken in einer Stellung, wo aus dem Kühler die Flüssigkeit nur in den Dampfmantel durch eine der beiden andern Bohrungen zurückfliessen kann (Fig. 2). Durch Drehung des Kühlrohrs kann man auch unter Abschluss von *V* die Ver-

bindung mit dem Ablaufrohr E herstellen (Fig. 3), und schliesslich lässt sich durch Drehung des Kühlers ein Verschluss aller Bohrungen herbeiführen, wodurch ein direkter Rückfluss in das Siederohr veranlasst wird (Fig. 4). In dieser Stellung ist es auch leicht, jederzeit die Flüssigkeit aus dem Siederohr in den Dampfentwickler zurückzuführen. Man braucht nur mittels des Gummiballs O wiederholt kleine Anteile Luft in das Siederohr einzupressen, während man zur Vorsicht den Schliffstöpsel Q niederdrückt. Um ein vollständiges Ablaufen der kondensierten Flüssigkeit durch das Ablaufrohr E zu sichern, sind auf dem Wege vom Kühler zu den obern Bohrungen der Schlifffläche Führungsstäbchen aus Glas angeschmolzen und die Bohrungen etwas nierenförmig gestaltet. Da bei hochsiedenden Flüssigkeiten leicht geringe Mengen Wasser vorweg destillieren, ist die Wulst W angebracht, in welchem sich dieselben vor dem Zurückfliessen mit heissem Lösungsmittel mischen müssen. Die Kühlerschläuche X und Y sind jetzt so befestigt, dass sie dem Drehen des Kühlrohrs nicht im Wege sind und auch keinen Knick bekommen können, wenn sie nicht allzu dünnwandig genommen werden. Alles übrige ist aus dem Vergleich mit dem frühern Apparat verständlich. Ein Entleeren und Reinigen des Apparates bietet keine Schwierigkeit, da der Dampfentwickler beim Ablassen der Flüssigkeit durch V eine Luftzufuhr durch das Ablaufrohr E hat.



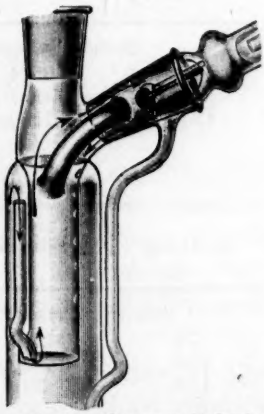
Rückfluss zum Dampfentwickler bei Druckausgleich. 1/3 der wirkl. Grösse.

Fig. 2.



Nur Rückfluss zum Dampfentwickler. 1/3 der wirkl. Grösse.

Fig. 3.



Nur Rückfluss zum Siederohr. 1/3 der wirkl. Grösse.

Fig. 4.

Mit Berücksichtigung der mitgeteilten Änderungen sind die Versuche wie bei den früher beschriebenen Modifikationen auszuführen. Werden die Apparate vom Glasbläser gut gekühlt, so halten sie Temperaturen bis zu 200° gut aus. Immerhin ist es zweckmässig, die Schmelzstellen vor einem zu schroffen Temperaturwechsel zu bewahren; man muss bedenken,

dass nach eintretendem Sieden durch die aufsteigenden Dämpfe an dem sich ausbildenden Kondensationsring plötzlich eine Erhitzung der Glasteile von wenig über Zimmertemperatur eventuell auf 200° stattfindet. Bei hochsiedender Flüssigkeit ist es daher zweckmässig, den Apparat dadurch zu schützen, dass man ihn bis über das Verbindungsrohr V mit einem oben abzudeckenden Luftmantel umgibt[1]) und vor dem völligen Sieden eine Zeitlang mit kleinerer Flamme vorwärmt.

Im nachfolgenden möge die Bestimmung einiger Siedepunktskonstanten, welche mit diesem Apparate ausgeführt worden sind, mitgeteilt werden. Dieselben sollen später zum Vergleich herangezogen werden.

I. Lösungsmittel: Benzol.

ccm Lösung	g Substanz	Beobachtete Temperaturerhöhung	g Substanz in 100 ccm Lösung	Gefundene molekulare Erhöhung für 100 ccm Lösung
Gelöste Substanz: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$).				
7·6	0·1472	0·39	1·94	30·6
12·2	0·3188	0·50	2·61	29·1
15·2	0·4237	0·53	2·79	28·9
Gelöste Substanz: Benzil ($C_6H_5COCOC_6H_5 = 210$).				
7·6	0·2687	0·500	3·53	29·7
10·6	0·2687	0·360	2·53	29·9
13·7	0·2687	0·281	1·96	30·1

g Lösungsmittel	g Substanz	Beobachtete Temperaturerhöhung	g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefundene molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
Gelöste Substanz: Benzil ($C_6H_5COCOC_6H_5 = 210$).				
6·18	0·2614	0·491	4·23	24·4
8·63	0·4837	0·650	5·60	24·4
11·16	0·7250	0·748	6·50	24·2

II. Lösungsmittel: Phenol.

ccm Lösung	g Substanz	Beobachtete Temperaturerhöhung	g Substanz in 100 ccm Lösung	Gefundene molekulare Erhöhung für 100 ccm Lösung
Gelöste Substanz: Triphenylmethan [$(C_6H_5)_3CH = 244$].				
7·6	0·1959	0·37	2·58	35·0
12·2	0·4529	0·52	3·71	34·2
15·3	0·6231	0·57	4·07	34·2
Gelöste Substanz: Benzil ($C_6H_5COCOC_6H_5 = 210$).				
9·1	0·2876	0·53	3·16	35·2
12·2	0·2876	0·38	2·36	33·8
15·3	0·2876	0·30	1·88	33·5

[1]) Diese Zeitschr. **44**, 164, Fig. 3P (1903).

g Lösungsmittel	g Substanz	Beobachtete Temperaturerhöhung	g Substanz in 100 g Lösungsmittel	Gefundene molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
8·87	0·1820	0·320	2·05	32·8
11·78	0·3840	0·516	3·26	33·2
14·54	0·6222	0·676	4·28	33·2

III. Lösungsmittel: Mischung von 40 g Chloroform und 10 g Alkohol.

ccm Lösung	g Substanz	Beobachtete Temperaturerhöhung	g Substanz in 100 ccm Lösung	Gefundene molekulare Erhöhung für 100 ccm Lösung
Gelöste Substanz: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$).				
9·1	0·2941	0·50	3·23	23·5
12·3	0·5079	0·63	4·13	23·2
15·5	0·7917	0·78	5·11	23·2
Gelöste Substanz: Benzil ($C_6H_5COCOC_6H_5 = 210$).				
9·1	0·1849	0·23	2·03	23·8
12·3	0·4100	0·36	3·33	22·7
15·5	0·6299	0·45	4·06	23·3

Die vorstehende Tabelle ist an der Hand der früher mitgeteilten[1]) ohne weiteres verständlich. Seinerzeit wurde gefunden:

I. Bei Benzol:

Molekulare Erhöhung für 100 ccm 32·0 statt jetzt 29·7
„ „ „ 100 g 26·1 „ „ 24·3

II. Bei Phenol:

Molekulare Erhöhung für 100 ccm 32·2 statt jetzt 34·3
„ „ „ 100 g 30·4 „ „ 33·0

Die Abweichung ist durch die Verschiedenheit der Präparate bedingt, da Vergleichsversuche mit dem frühern Apparat ebenfalls die jetzigen Werte ergaben. Näheres darüber in einer spätern Mitteilung.

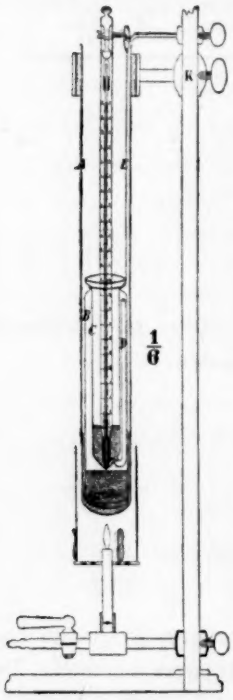
Für über 200° liegende Temperaturen, z. B. siedendes Chinolin (234°) und Schwefelsäure (über 330°) ist der Apparat nicht mehr zu empfehlen.

Im Anschluss an meine mitgeteilten Versuche, welche im Apparat für direktes Heizen mit siedender konzentrierter Schwefelsäure ohne Schwierigkeit ausgeführt werden konnten, habe ich eine Kontrolle der gefundenen Zahlen durch die Dampfstrommethode angestrebt. Für

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 152—153 (1902).

diesen Zweck erschien mir ein vor nicht langer Zeit von J. F. Eijkman beschriebener und in Fig. 5 wiedergegebener Apparat als Grundlage besonders geeignet.

Das Siederohr *C*, in welches der Dampf des Lösungsmittels von unten her durch ein seitliches Röhrchen *D* eingeleitet wird, ist am obern Teil mit dem glockenartigen, unten offenen Rohr *B* verschmolzen. An einem Platindraht *E* kann diese Vorrichtung in den Dampfentwickler *A* eingelassen werden. Beim Erhitzen des Dampfentwicklers sammeln sich die Dämpfe unter der Glocke, treiben die Flüssigkeit nach aussen und treten bei genügend gesteigertem Druck durch das in das Siedegefäss gebrachte Lösungsmittel. Sowohl die Dämpfe aus dem Siederohr sowie diejenigen aus dem Dampfentwickler gelangen nach Kondensation an dem zum Luftkühler verlängerten Dampfentwickler in diesen zurück. Zum Einbringen von Substanz muss das innere Gefäss, in welches das Thermometer lose eingehängt ist, aus dem Dampfentwickler herausgehoben werden.



Stromapparat mit Dampfglocke nach Eijkman, 1903.

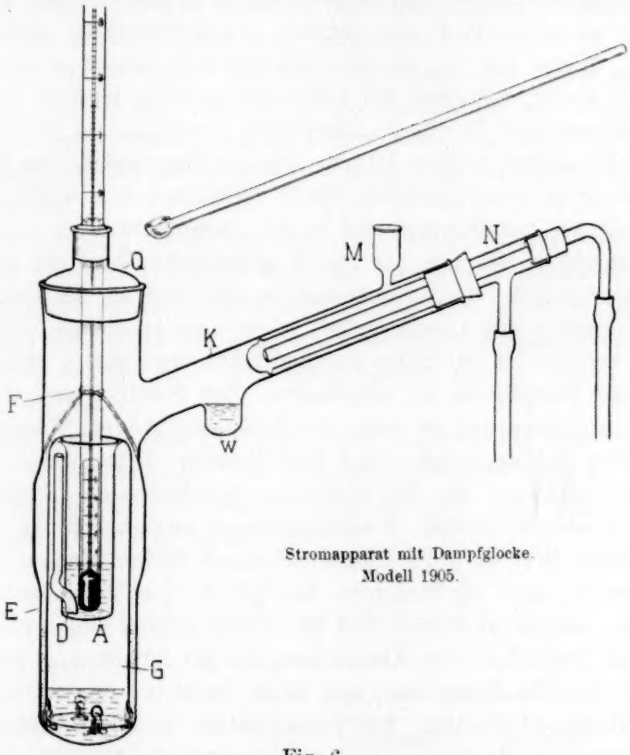
Fig. 5.

Beim Arbeiten erwies sich dieser Apparat in Übereinstimmung mit Eijkman infolge des Fehlens von Schliffen und empfindlichen Schmelzstellen bei wechselnden Temperaturen als sehr widerstandsfähig. Für eine allgemeinere Verwendung haften ihm aber manche Unvollkommenheiten an, deren Beseitigung wünschenswert erschien. Die Dämpfe steigen im Dampfentwickler nur bei den Substanzen mit geringerer Diffusionsgeschwindigkeit bis zu einem leicht in bestimmter Höhe zu erhaltenden Kondensationsring an, bei andern, wie Wasser, Alkohol usw., treten die Dämpfe ständig in die Atmosphäre über. Bei hygroskopischen Substanzen kann anderseits der atmosphärische Wasserdampf in das Lösungsmittel übertreten. Ein Verschluss des Dampfentwicklers erschien deshalb wünschenswert. Weiterhin musste eine Verkürzung desselben angestrebt werden. Das Ablesen des Thermometers durch Glas und Dampf hindurch ist bei manchen Flüssigkeiten recht schwierig. Das lose Einhängen des Thermometers in die Flüssigkeit führt zu leicht zu Unregelmässigkeiten, und es schien zweckmässiger, demselben einen festen Stand zu geben. Ein Herausheben von Thermo-

meter und Glasglocke zur Ablesung des Niveaus und zur Substanzzugabe war besonders bei höher siedenden Substanzen nicht ohne die erheblichsten Nachteile und Schwierigkeiten ausführbar.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen habe ich in Kombination des Eijkmanschen mit meinem frühern Apparat den in Fig. 6 abgebildeten konstruiert.

In dem verkürzten, oben verschlossenen und mit seitlichem Kühlertubus versehenen Dampfentwickler *E* ist der aus Siederohr *A* und



Stromapparat mit Dampfglocke.
Modell 1905.

Fig. 6.

Glasglocke *G* bestehende Teil so eingesetzt, dass er auf dem Boden des Dampfentwicklers ruht. Eine direkte Berührung von Glas mit Glas würde natürlich leicht zu Sprüngen führen. Dieser Gefahr ist aber dadurch begegnet, dass wie Fig. 6 zeigt, in dem untern Teil des Dampfmantels Ösen angebracht sind, in welchem Schleifen aus langfaserigem Asbest befestigt werden. Dadurch ruht die Dampfglocke nur auf Asbest und selbst bei hochsiedenden Flüssigkeiten, wie konzentrierte Schwefelsäure, hat sich nie eine Neigung zur Ausbildung von Sprüngen im

Boden des Dampfentwicklers bemerkbar gemacht. Die über dem Siederohr des Eijkmanschen Apparates vorhandene trichterförmige Erweiterung, welche dem Aufhängedraht Halt gab, ist weggelassen worden. Damit wurde auch beabsichtigt, ein Rückfliessen kondensierter Flüssigkeit in das Siederohr nach Möglichkeit auszuschalten. Aus diesem Grunde wird darauf gesehen, dass von der Vereinigungsstelle von Siederohr mit Dampfglocke diese sofort nach aussen abfällt. Durch einen Kunstgriff gelingt es auch, die am Thermometer kondensierte Flüssigkeit in den Dampfentwickler abzuleiten. Man braucht nur über dem Siederohr nach Fig. 6, *F* eine Schleife von langfaserigem Asbest anzubringen. Wenn der im Handel vorkommende Asbest nicht rein ist, empfiehlt es sich, denselben mit konzentrierter Schwefelsäure zu erhitzen und auszuwaschen. Durch das Dampfrohr *D* und die im Siederohr vorhandene Flüssigkeit können Dämpfe aus der Dampfglocke nur hindurchtreten, wenn in dieser genügend Druck vorhanden, d. h. wenn genügend Flüssigkeit aus der Dampfglocke in den Dampfentwickler übergetreten ist. Dadurch ist die aus der Fig. 6 ersichtliche Form des Dampfentwicklers erklärlich. Unten schliesst er sich eng an die Dampfglocke an, um durch wenig Lösungsmittel schon eine erhebliche Niveaudifferenz zu erzielen, in der Nähe des Siederohrs erweitert er sich, um die schützende Dampfhülle zu vergrössern. Der Schliffstöpsel *Q* braucht nicht genau eingepasst zu sein, da Kondensation von Flüssigkeit für genügenden Schluss sorgt. Das Rückflussrohr *K* ist wieder mit der Warze *W* versehen, um die häufig bei hochsiedenden Lösungsmitteln anfangs aufdestillierenden Wassertröpfchen unschädlich zu machen, welche beim direkten Zurückfliessen Sprünge bilden könnten. Ein Ablesen des Niveaus im Siederohr ermöglicht eine Millimeterskala aus Milchglas, welche im untern Teil des Thermometers eingeschlossen ist. Nach dem Wegziehen oder Kleindrehen des mit Zündflamme versehenen Brenners hört das Sieden auf, und es ist leicht für eine Ablesung konstantes Niveau zu erhalten. Ein Zurücksteigen in den Dampfentwickler findet nicht statt, da schon vorher ein Druckausgleich durch die Löcher am untern Rand der Dampfglocke herbeigeführt wird.

Für die Ausführung der Versuche braucht dem in frühern Abhandlungen Gesagten nur weniges hinzugefügt zu werden. In den Dampfentwickler bringt man 40—50 ccm Lösungsmittel. Da beim Passieren durch das Siederohr die Dämpfe nur wenig kondensiert werden, muss man auch das Siederohr mit Lösungsmittel (etwa 5 ccm) beschicken. Die geringe Flüssigkeitszunahme im Siederohr bietet eine Reihe von Vorteilen. Man kann den Temperaturausgleich des Thermometers sich

vollziehen lassen, ohne auf den Apparat achten und eine zu starke Füllung des Siederohrs befürchten zu müssen, sodann fällt die mit der Flüssigkeitszunahme Hand in Hand gehende Temperatursteigerung fort, und es ist ein ruhigeres Beobachten der Temperatur möglich. Schliesslich kann auch die Niveauablesung nicht so leicht durch nachlaufende Flüssigkeit fehlerhaft werden. Nach Bestimmung des Siedepunkts des Lösungsmittels in früher angegebener Weise wird die Substanz gewöhnlich mittels eines Glaslöffels (Fig. 6), welcher durch den Kühlertubus geschoben wird, in das Siederohr entleert. Eine Kondensation von Lösungsmittel an dem Löffel spült auch die letzten Reste der Substanz weg. Selbstverständlich hat der Lösungsvorgang eine Kondensation von Flüssigkeit und Veränderung des Niveaus zur Folge, und es ist unmöglich, einen Dampfstromapparat zu konstruieren, bei welchem sich, wie bei dem Apparat für direktes Sieden, völlig konstant bleibendes Niveau erhalten liesse.

Nach Ablesung des Siedepunkts der Lösung und des Niveaus kann man neue Substanz einführen und eine zweite Siedepunktsbestimmung machen. Meist empfiehlt es sich aber, nur eine Bestimmung auszuführen und die Menge des Lösungsmittels durch Wägung festzustellen, indem man es mit einer fein ausgezogenen Pipette in ein tariertes Kölbchen überführt.

Vergleichende Versuche mit einem Apparat für direktes Heizen und diesem Stromapparat mit Dampfglocke haben ergeben, dass bei richtiger Ausführung und relativ niedrig siedenden Lösungsmitteln übereinstimmende Werte zu erhalten sind.

Niedrig siedende Lösungsmittel.

Lösungsmittel: Benzol.

Gelöste Substanz: Benzil ($C_6H_5COCOC_6H_5 = 210$).

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen: (Serie).			
0·4533	16·35	0·320	24·2
0·8214	16·35	0·592	24·4
0·1694	16·35	0·837	24·6
II. Stromapparat mit Dampfglocke: (3 Einzelversuche).			
0·5025	6·05	0·947	23·9
0·2855	7·28	0·461	24·6
0·1886	7·13	0·305	24·2

Lösungsmittel: Chloroform.
Gelöste Substanz: Benzil

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen: (Serie).			
0·2187	24·07	0·149	34·7
0·4344	24·07	0·315	36·6
0·7878	24·07	0·579	37·1
II. Stromapparat mit Dampfglocke.			
0·4268	21·63	0·345	36·7

Lösungsmittel: Äthylalkohol.
Gelöste Substanz: Resorcin ($C_6H_4(OH_2) = 110$).

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen: (Serie).			
0·3058	12·77	0·255	11·7
0·6204	12·77	0·548	12·4
0·9937	12·77	0·913	12·9
II. Stromapparat mit Dampfglocke: (2 Einzelversuche).			
0·4444	13·09	0·372	12·05
0·4260	10·62	0·430	11·8

Meine frühere Angabe, dass die Siedemethode **bei lebhaftem Sieden** die richtigsten Werte liefert, trifft auch für den Apparat mit Dampfglocke zu. Die folgenden Versuche, von welchen der nächste gegenüber dem vorhergehenden mit vergrösserter Heizflamme ausgeführt ist, zeigen dies aufs deutlichste.

Lösungsmittel: Benzol.
Gelöste Substanz: Benzil.
Apparat mit Dampfglocke.

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
0·3980	13·24	0·288	20·1
0·2488	11·54	0·208	20·3
0·3142	9·10	0·372	22·6
0·3232	10·42	0·345	23·4
0·2427	4·04	0·680	23·8

Bei dem Apparat für direktes Heizen ist es bei Anwendung von Platintetraedern äusserst leicht, einer überhitzt siedenden Flüssigkeit die Überhitzung wegzunehmen und sich durch den konstanten Siedepunkt ein richtiges Sieden zu sichern.

Beim Dampfstromapparat darf man aber das konstante Sieden, welches nur einen Gleichgewichtszustand darstellt, nicht als sicheres Kriterium für richtiges Sieden betrachten. Man kann sich sehr leicht überzeugen, dass hier nicht nur eine mindestens ebenso grosse Abhängigkeit der Siedetemperatur von der Heizquelle vorhanden ist, sondern dass es gelingt, bei verschiedenen Temperaturen Konstanz zu erzielen.

Die Unsicherheiten, welche durch diese Verhältnisse der Stromapparat mit Dampfglocke gegenüber dem Apparat für direktes Heizen zeigte, traten in überraschend grossem Masse bei höher siedenden Lösungsmitteln hervor.

Höher siedende Lösungsmittel.

Lösungsmittel: Wasser.
Gelöste Substanz: Borsäure ($B(OH)_3 = 62$).

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen (Serie).			
0·5396	13·14	0·346	5·22
1·1153	13·14	0·763	5·57
1·6509	13·14	1·168	5·76
II. Stromapparat mit Dampfglocke: (2 Einzelversuche).			
0·6984	13·14	0·386	4·50
1·7182	13·14	0·963	4·57

Lösungsmittel: Phenol. Siedep. 181°.
Gelöste Substanz: Benzil.

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen (Serie).			
0·3156	18·61	0·262	32·44
0·5691	18·61	0·469	32·20
0·8580	18·61	0·722	32·89
II. Stromapparat mit Dampfglocke: (2 Einzelversuche).			
0·3693	13·23	0·398	29·94
0·5057	17·84	0·410	29·49

Lösungsmittel: Anilin. Siedep. 184°.
Gelöste Substanz: Diphenylamin ($(C_6H_5)_2NH = 169$).

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen (Serie).			
0·2524	14·81	0·340	33·7
0·6089	14·81	0·820	33·7
0·9415	14·81	1·265	33·6
II. Stromapparat mit Dampfglocke.			
0·5000	15·92	0·520	27·98

Lösungsmittel: Nitrobenzol. Siedep. 209°.
Gelöste Substanz: Benzil.

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen (Serie).			
0·2519	18·39	0·345	52·89
0·5441	18·39	0·735	52·16
0·7598	18·39	1·025	52·09
II. Stromapparat mit Dampfglocke (2 Einzelversuche).			
0·4598	11·6	0·79	41·9
0·5195	12·8	0·855	44·23

Lösungsmittel: Chinolin. Siedep. 234°.
Gelöste Substanz: a. Benzil.

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen (Serie).			
0·2228	17·89	0·31	52·27
0·5507	17·89	0·75	51·17
0·8469	17·89	1·165	51·68
II. Stromapparat mit Dampfglocke (2 Einzelversuche).			
0·3708	11·39	0·725	46·77
0·3184	7·46	0·930	45·76

Gelöste Substanz: b. Triphenylmethan.

g Substanz	g Lösungsmittel	Beobachtete Temperaturerhöhung	Molekulare Erhöhung für 100 g Lösungsmittel
I. Apparat für direktes Heizen (Serie).			
0·1216	18·54	0·155	57·66
0·2687	18·54	0·315	53·03
0·4925	18·54	0·590	54·19
II. Stromapparat mit Dampfglocke (2 Einzelversuche).			
0·1088	12·07	0·167	45·20
0·2567	12·07	0·400	45·89

Die erheblichen Differenzen bei direktem Sieden und bei Anwendung des Stromapparates mit Dampfglocke[1]) haben zu Versuchen Veranlassung gegeben, die Siedeverhältnisse einer nähern Prüfung zu unterziehen. Dabei hat sich zunächst gezeigt, dass auch bei den hier obwaltenden Verhältnissen, welche eine Sammlung der entwickelten Dämpfe unter der Glocke bewirken und erst von hier aus bei relativ geringem Überdruck durch die Lösung geführt werden, mit überhitztem Dampf

[1]) Auch bei dem ursprünglichen Apparat von Eijkman haben sich, wie zu erwarten war, diese Differenzen gegenüber dem direkten Sieden gezeigt.

gerechnet werden muss. Es zeigte sich beispielsweise beim Sieden von Tetrachlorkohlenstoff, dass entgegen der Beobachtung in frühern Apparaten, wo sich durch reichliche Kondensation das Siederohr rasch füllte, hier umgekehrt die Flüssigkeit sich beim Durchtreten des Dampfes vermindert und schliesslich fast ganz aus dem Siederohr verschwindet. Das ist nur möglich, wenn der eintretende Dampf überhitzt, d. h. bei seiner Temperatur mit Tetrachlorkohlenstoff nicht gesättigt ist. Der Grad der Überhitzung kann leicht konstatiert werden. Enthielt das Siederohr keine Flüssigkeit, so zeigte der lebhaft durchströmende Dampf um 0·065—0·10° höhere Temperatur, als wenn das Dampfrohr *D* eben in Flüssigkeit tauchte.

Beobachtet im Dampf:

Tetrachlorkohlenstoff: 1. + 0·065 2. + 0·095 3. + 0·100

Chloroform: + 0·045°.

Bei höher siedenden Lösungsmitteln, wie Phenol, Anilin, blieb auch bei lebhaftestem Sieden der Wärmeüberschuss nur sehr gering. Mit zunehmender Flüssigkeitsmenge und entsprechend steigendem Niveau ging natürlich auch eine Temperatursteigerung Hand in Hand. Auch durch eine sehr kleine Flüssigkeitsmenge wurde die Überhitzung des Dampfes prompt weggenommen. Bei grösserer Verdampfungswärme kommt es ebenfalls nur zu geringerer Überhitzung des Dampfes.

Diese Versuche legen nahe, anzunehmen, dass es für hochsiedende Lösungsmittel an genügender Wärmezufuhr für normales Sieden fehlt. Sowohl der in die Lösung tretende Dampf, wie die Umgebung des Siedegefässes haben eine niedrigere Temperatur als die in diesem hergestellte Lösung. Die Abgabe von Wärme wird vielleicht noch dadurch vermehrt, dass an der Aussenwand des Siedegefässes und der Dampfglocke kondensiertes Lösungsmittel verdampft und dadurch Wärme entzogen wird. Von aussen kann aber wegen des doppelten Wärmeschutzes ein Überhitzung der umgebenden Luft den Wärmeverlust nicht mehr ausgleichen. Nur so scheint es mir erklärlich, dass mit dem eingangs beschriebenen Dampfstromapparat unter Anwendung eines Luftmantels bis zu der Temperatur des siedenden Phenols normale Werte erhalten werden konnten.

Bei der Methode für direktes Sieden liegen die Verhältnisse viel einfacher und günstiger. Zunächst wird durch das Lösungsmittel vom Boden des Siedegefässes aus überhitzter Dampf geschickt. Die dadurch bewirkte Gefahr der Überhitzung ist aber nur unbedeutend. Die Flüssigkeit selbst ist in hohem Grade befähigt, Überhitzung wegzunehmen, und durch Einbringen eines Siedeerleichterers in grösserer Menge (Platin-

tetraeder) lässt sich leicht jede Überhitzung in der durch das Thermometer kontrollierbaren Weise wegnehmen. Dadurch sind die für die Temperaturablesungen in Betracht kommenden Partien des Lösungsmittels stets durch Dampf von seiner Siedetemperatur geheizt. Wird aber durch Zusatz von Substanz nunmehr das Lösungsmittel in eine Lösung verwandelt, so wird dadurch nicht allein die Siedetemperatur, sondern auch die Temperatur des sich in der Lösung bildenden Dampfes in dem Masse erhöht, dass wiederum Flüssigkeit mit Dampf von gleicher Temperatur in Berührung ist. Ausserdem befindet sich in der Umgebung des Siedegefässes stagnierende erhitzte Luft innerhalb des Luftmantels, welche weniger leicht zu einem Wärmeverlust führt.

Bei dem direkten Heizen entwickeln sich die Dampfblasen von sehr zahlreichen Siedestellen aus durch den ganzen Querschnitt der Lösung, während bei dem Dampfstromverfahren nur grosse Dampfblasen von einer Stelle aus in die Flüssigkeit gelangen.

Wie aus vorstehendem ersichtlich ist, steht der Gefahr der Überhitzung der Flüssigkeit beim direkten Heizen die nicht geringere Gefahr der ungenügenden Erhitzung bei der Dampfstrommethode gegenüber.

Bei höher siedenden Lösungsmitteln wird bei Anwendung des für dieselben empfehlenswerten Dampfstromglockenapparates, um zu richtigen Werten zu gelangen, stets erst der Fehler des Apparates ermittelt werden müssen, welcher durch ungenügende Erhitzung veranlasst wird, um danach die Resultate zu korrigieren.

Die Methode des direkten Heizens ist aber für niedrig- und hochsiedende Mittel in gleicher Weise bequem, sicher und mit der geringsten Substanzmenge anwendbar.

Versuche mit Phenol und andern Lösungsmitteln haben für diese Methode sogar ergeben, dass nach Einstellung des normalen Siedepunktes auch bei verminderter Heizquelle infolge des hier zur Verfügung stehenden grössern Wärmevorrates meist noch normale Werte erhalten wurden.

Bei Substanzen, die gegenüber dem Lösungsmittel relativ flüchtig sind, können nur solche Apparate Verwendung finden, welche ein direktes Zurückdestillieren in das Siederohr gestatten, da beim Rückfluss in den Dampfentwickler die Konzentration infolge Fraktionierens sich alsbald ändert.

Bei dieser Untersuchung haben mich die Herren Dr. H. Wagner und Dr. D. Eremie-Popa eifrig unterstützt.

Leipzig, den 9. Juni 1905.

Vorlesungsversuch zur Demonstration fester Lösungen.

Von

Ernst Beckmann.

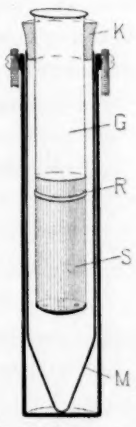
(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Um zu zeigen, dass aus Lösungen bald das reine Lösungsmittel, bald dasselbe zusammen mit einem Teil der gelösten Substanz als feste Lösung ausfriert, habe ich seit Jahren das verschiedene Verhalten benutzt, welches Jod zu den sonst nahe verwandten Lösungsmitteln Paraxylol und Benzol zeigt.

Vor längerer Zeit wurde von mir gezeigt[1]), dass aus Lösungen von Jod in Paraxylol das reine Lösungsmittel ausfriert, während eine Auflösung von Jod in Benzol feste Lösungen liefert, deren Konzentration proportional derjenigen der zurückbleibenden Mutterlauge ist.

Zur Ausführung des Versuchs stellt man etwa 20%ige Lösungen von Jod in reinem Paraxylol (Schmelzpunkt $+15^0$) sowie in reinem Benzol (Schmelzpunkt $+6^0$) her. Da zum Entfernen der Mutterlauge zweckmässig eine Zentrifuge verwendet wird, richte man sich nach deren Grösse bei der Bemessung der Substanzmenge und Gefässe.



Vorrichtung zum Gefrieren und Zentrifugieren.

Hier möge der Versuch beschrieben werden, wie er vor einem grössern Auditorium auszuführen ist:

Zum Abkühlen und Gefrieren der Lösung dient das 28 mm weite, 160 mm lange Glasgefäss *G* (siehe Figur). Im schwachgewölbten Boden desselben befinden sich fünf Öffnungen von 1—2 mm Weite. Um ein Ausfliessen der Flüssigkeit zu verhindern, umgibt man den untern Teil mit einer Stanniolhülse *S*; dieselbe wird dadurch erhalten, dass man einen 10—15 cm breiten Stanniolstreifen um den untern Teil des Gefässes wickelt und die sich ergebende Hülse

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 107 (1895).

über den Boden herausschiebt. Darauf wird dieser vorstehende Teil eingefaltet und fest an den Gefässboden angedrückt. Der Gummiring *R* presst die Stanniolhülse an das Gefrierrohr fest. Nachdem die Flüssigkeit bis zur Höhe des Stanniolmantels in das Gefrierrohr eingegossen, durch dessen Einsetzen in ein Kältebad und Rühren mit Platindraht zur reichlichen Eisabscheidung veranlasst ist, folgt das Abschleudern der Mutterlauge. Zu diesem Zwecke befestigt man das Gefrierrohr mittels des Korkes *K* in dem starkwandigen Rohr *M*, das seinerseits in die Metallhülse einer Zentrifuge eingelassen wird. Steht genügend Zeit zur Verfügung, kann man auch schon während des Ausfrierens das Gefrierrohr *G* in das als Luftmantel dienende Rohr *M* einsetzen. Dadurch wird reinlicheres Arbeiten ermöglicht. Bei dem darauf folgenden Zentrifugieren braucht man die Stanniolhülsen nicht unbedingt zu entfernen, da die Flüssigkeit durch die Falten des Stanniols leicht hindurch gepresst wird. Das Zentrifugieren wird einige Minuten lang bei ca. 1000 Umdrehungen pro Minute fortgesetzt. Während des Zentrifugierens verflüssigt sich die feste Substanz mehr und mehr und besorgt dadurch ein Auswaschen des Zentrifugenrückstandes.

Auf diese Weise erhält man aus der Xylollösung nahezu reinweisses Xylol, welches nach dem Verflüssigen nur einen schwachen Stich ins Rote zeigt. Aus der gleichzeitig behandelten Benzollösung wird dagegen eine stark rotgefärbte feste Lösung des Jods in Benzol gewonnen, die nach dem Auftauen dunkelrot und fast undurchsichtig ist. Die abgeschleuderten Mutterlaugen sind natürlich in beiden Fällen tief rotbraun gefärbt. Im Kleinen können die Versuche unter Anwendung jeder Handzentrifuge oder der Kreiselzentrifuge ausgeführt werden.

Leipzig, den 9. Juni 1905.

Beitrag zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärmen.

Von

W. Jaeger und H. von Steinwehr.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

In einer frühern Mitteilung haben wir die elektrische Eichung eines dem chemischen Institut der Universität gehörenden Berthelotschen Kalorimeters beschrieben[1]), das von den Herren E. Fischer und Fr. Wrede unter Zugrundelegung des dabei gefundenen Wasserwertes zur Bestimmung von Verbrennungswärmen einer Anzahl organischer Substanzen benutzt wurde[2]). Später wurde noch über eine Verfeinerung der Messungen durch Anwendung eines Platinthermometers an Stelle eines Quecksilberthermometers berichtet[1]).

Im Anschluss daran möchten wir, zum Teil auf Grund neuer Versuche, einige Fragen erörtern, die inzwischen hinsichtlich dieser Messungen neu aufgetaucht sind, und die ein allgemeines Interesse besitzen.

Diese Fragen betreffen: 1. die möglichen Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wasserwertes, bzw. bei den Verbrennungsversuchen; 2. Korrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung — Stohmannsches Korrektionsglied; 3. die absolute und relative Genauigkeitsgrenze der Messungen nach dem heutigen Stand der Wissenschaft; 4. Einfluss des Wertes der Kalorie und ihrer Veränderlichkeit mit der Temperatur auf die Resultate.

1. Die Eichung des Kalorimeters, d. h. die Bestimmung der Wärmekapazität des mit Wasser gefüllten Apparates war in der Weise

---

[1]) W. Jaeger und H. von Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes eines Berthelotschen Kalorimeters in elektrischen Einheiten. Verhandl. d. d. physik. Ges. **5**, 50 (1903). — Erhöhung der kalorimetrischen Messgenauigkeit durch Anwendung von Platinthermometern. Verhandl. d. d. physik. Ges. **5**, 353 (1903).

[2]) E. Fischer und Fr. Wrede, Über die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen. Berl. Akad. Ber. 1904, S. 687.

vorgenommen worden, dass auf der äussern Zylinderfläche der Verbrennungsbombe ein dünnes Konstantanband isoliert aufgewickelt wurde, welches ein elektrischer Strom während einer oder mehrerer Minuten durchfloss, und dass einerseits aus Zeitdauer des Stromschlusses und Wattverbrauch die Energiemenge, anderseits unter Beachtung des Wärmeaustausches mit der Umgebung die Temperaturerhöhung des Kalorimeters ermittelt wurde, woraus sich dann die Wärmekapazität in Wattsekunden ergab. Die maximal verwendete Energiemenge betrug dabei etwa 6000 g-Kal., welche das mit 2·4 Litern Wasser gefüllte Kalorimeter samt den Metallmassen von ca. $3^1/_2$ kg Gewicht um etwa 2^0 erwärmte.

Die in der Heizspule umgesetzte Joulesche Wärme wurde also der äussern Zylinderfläche der Verbrennungsbombe, sowie dem Wasser des Kalorimeters direkt zugeführt, während bei den Verbrennungsversuchen die Wärmeentwicklung im Innern der Bombe vor sich geht. Im letztern Falle wird die Wärme in verhältnismässig sehr kurzer Zeit erzeugt, die im Innern der Bombe befindlichen Gase werden daher auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt und geben ihre Wärme erst allmählich an die Wandung der Bombe und durch diese an das Kalorimeterwasser ab. Gemessen wird bei den Versuchen nur die Temperatur dieses Wassers, und zwar genau erst dann, wenn der Gang der Temperatur ganz konstant geworden ist. Es wird dabei vorausgesetzt, dass das ganze Kalorimeterwasser die am Thermometer abgelesene Temperatur in jedem Augenblick besitzt, und man sucht sich dieser Bedingung durch geeignete Rührvorrichtungen, die aber selbst nur relativ wenig Wärme von ganz konstantem Betrage erzeugen dürfen, nach Möglichkeit zu nähern.

Die Metallmassen des Kalorimeters dagegen müssen notwendig ein bestimmtes Temperaturgefälle an der Grenzfläche gegen das Wasser besitzen, welches durch eine Konstante des betreffenden Apparatteiles (Abkühlungskonstante) und die Grösse des konstanten Temperaturgangs[1]) am Anfang und Ende des Versuchs gegeben ist, d. h. durch die Grösse du/dt = konst.; ebenso zeigen auch die Thermometer eine bestimmte, ihrer Trägheit entsprechende Temperaturdifferenz gegen das Kalorimeterwasser, wenn dieses einen konstanten Temperaturgang angenommen hat.

Besonders die dicken Metallmassen der Bombe müssen daher sowohl bei der elektrischen Eichung wie bei den Verbrennungsversuchen

---

[1]) In Wirklichkeit verlaufen diese Temperaturgänge natürlich in einer e-Funktion, deren Krümmung aber praktisch nicht zu konstatieren ist, so dass der Temperaturanstieg, bzw. -abfall als geradlinig betrachtet werden kann.

eine von der Temperatur des Kalorimeterwassers im allgemeinen abweichende mittlere Temperatur besitzen.

Es ist nun von Herrn Prof. Constam in Zürich, der sich viel mit der Bestimmung von Verbrennungswärmen mittels des Berthelotschen Kalorimeters beschäftigt hat, die an sich nicht unberechtigte Frage aufgeworfen worden, ob dieser Umstand nicht von Einfluss auf die Resultate sein kann, bzw. ob eine elektrische Eichung, bei der die Wärme wie bei den Verbrennungsversuchen im Innern der Bombe entwickelt wird, etwa andere Resultate ergeben könne, als eine von aussen vorgenommene Eichung. Die letztere Frage ist prinzipiell zu verneinen,

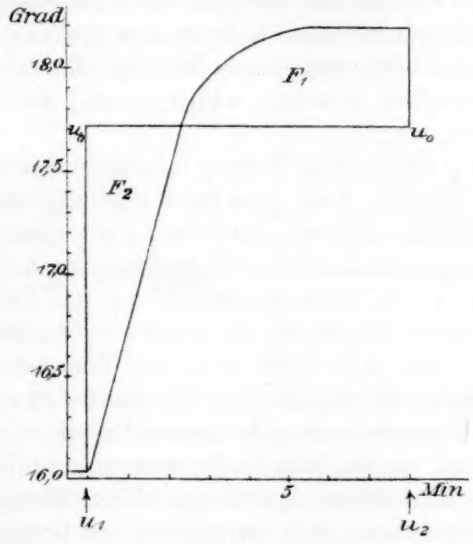


Fig. 1.

wie eine einfache Überlegung zeigen wird. Die Frage bezüglich der Trägheit der Thermometer ist erledigt in der zweiten der anfangs zitierten Mitteilungen; es ist unter Umständen bei Thermometern von erheblicher Trägheit eine gewisse Korrektion an dem Endresultat anzubringen, die leicht ermittelt werden kann. Die Frage wegen des Zurückbleibens der Temperatur der Bombenwandung ist noch zu diskutieren und führt auf ähnliche Betrachtungen wie bei den Thermometern; hierüber sind von uns Versuche angestellt worden, welche zeigten, dass sowohl dieser Umstand wie auch die Temperaturdifferenz des Innenraumes der Bombe Fehler ergeben, die gegenüber den andern Beobachtungsfehlern klein sind.

Bei den Verbrennungsversuchen erhält man nun Temperaturkurven von Art der Fig. 1, in der die Abszissen die Zeit in Minuten angeben.

Die Aussentemperatur des Zimmers ist durch die Gerade u_0 dargestellt, die Anfangs- und Endtemperaturen entsprechen den willkürlich gewählten Stellen u_1 und u_2 der Abszisse; die Stelle u_1 entspricht dabei dem Stromschluss, welcher die Zündung im Innern der Bombe bewirkt. Trotzdem die Verbrennung in dem auf hohen Druck (20—50 Atmosphären) komprimierten Sauerstoff in wenigen Sekunden oder noch kürzerer Zeit je nach der Substanz beendet ist, steigt die Temperatur des Kalorimeterwassers fast zwei Minuten geradlinig an, und die Kurve biegt dann erst allmählich um, bis sie wieder eine gerade Linie wird, wie vor Beginn der Versuche. Im vorliegenden Fall steigt die Temperatur vor der Verbrennung und fällt am Schluss des Versuches, da die Aussentemperatur zwischen Anfangs- und Endtemperatur liegt. In Fig. 2 und 3 sind diese geradlinigen Teile der Kurve am Anfang und Ende in vergrössertem Massstabe wiedergegeben, weil der Gang sonst nicht zu erkennen ist.

Die bei der elektrischen Eichung erhaltenen Kurven haben einen ganz ähnlichen Verlauf. Doch ist es für das Resultat der Eichung nicht notwendig, dass dies angestrebt wird; denn der Verlauf der Kurve zwischen Anfangs- und Endpunkt der Beobachtungszeit kommt nur für die Korrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung in Betracht. Diese Korrektion ist der von der Kurve begrenzten Fläche proportional (Seite 161). Also selbst wenn die Temperaturkurve bei der von aussen vorgenommenen Eichung sehr verschieden wäre von der bei den Verbrennungsversuchen erhaltenen Kurve, so wäre dies ohne jeden Einfluss auf das Resultat, da die einzige durch den Temperaturverlauf bedingte Korrektion diesem Unterschied Rechnung tragen würde.

Ebensowenig kommt auch die Trägheit der Bombe für den Temperaturverlauf in der Zwischenperiode (sogenannte Hauptperiode) in Betracht, da dieser eben nur zur Berechnung einer Korrektion benutzt wird.

Denn zur Bestimmung der Temperaturdifferenz, an der dann noch die eben erwähnte Korrektion anzubringen ist, dienen einzig und allein die konstanten (sehr kleinen) Temperaturgänge[1]) vor und nach der Hauptperiode (sog. Vor- und Nachperiode). Ein beliebiger Punkt dieser beiden Geraden wird als Anfangs-, bzw. Endtemperatur gewählt; die oben erwähnte Korrektion muss dann auf dasselbe Zeitintervall ausgedehnt werden, so dass die Endresultate rechnerisch identisch sind, welche Punkte der Geraden auch herausgegriffen werden.

---

[1]) Vergl. Anmerkung S. 154.

Ist aber der Temperaturgang des Apparates konstant geworden, so muss auch notwendigerweise ein stationäres Temperaturgefälle eingetreten sein, und bei einem konstanten Abfall der Temperatur des Kalorimeterwassers müssen alle innerhalb desselben befindlichen festen Teile, wozu in erster Linie die Verbrennungsbombe gehört, ebenfalls einen konstanten Temperaturgang angenommen haben und um einen gewissen mittlern Temperaturbetrag zurückbleiben, einerlei, welche Vorgeschichte dieselben haben, also auch unabhängig davon, ob die dem Wasser mitgeteilte Wärme vom Innern der Bombe kam oder der Aussenwand derselben zugeführt wurde. Bei der Verbrennung ist die Innenwand der Bombe nach Ablauf der Verbrennung auf höherer Temperatur und bleibt es auch, wenn nachher ein konstanter Temperaturabfall eintritt, also die Aussentemperatur niedriger ist als die erreichte Endtemperatur des

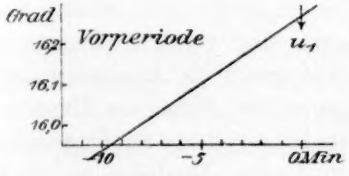


Fig. 2.

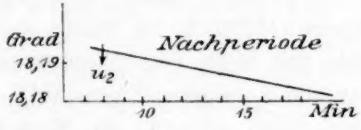


Fig. 3.

Wassers; bei der elektrischen Eichung dagegen ist zunächst die Aussenwand wärmer als die Innenwand, aber wenn in der Nachperiode ein Temperaturabfall eintritt, ist die Innenwand ebenso wie beim Verbrennungsversuch auf höherer Temperatur, da einem bestimmten konstanten Temperaturgang nur ein und dasselbe stationäre Temperaturgefälle zukommen kann. Die Korrektion, welche wegen der Trägheit der Bombe an dem Endresultate anzubringen wäre, ist also dieselbe für die Verbrennungsversuche, wie für die elektrische Eichung, so dass sie hier prinzipiell in Wegfall kommt, auch wenn ihre Grösse nicht zu vernachlässigen wäre.

Anders verhält es sich bei dem Verfahren, bei welchem die Wärmekapazität berechnet wird aus der Masse des Wassers und der Metallmassen und ihren spezifischen Wärmen. Bei dieser Berechnung tritt die Trägheit der Bombe nicht ein, während sie bei den Verbrennungsversuchen eingeht; bei diesem Verfahren also müsste eine Korrektion wegen der Trägheit unter Umständen angebracht werden, nicht aber bei der elektrisch vorgenommenen Eichung.

Wenn nun auch die Korrektion prinzipiell in dem uns interessie-

renden Fall keine Rolle spielt, ist es doch der andern Fälle wegen von Wert, über die Grösse derselben sich Rechenschaft zu geben.

Die Korrektion ergibt sich aus der Abkühlungskonstante der Bombe im Kalorimeterwasser und der Abkühlungskonstante des ganzen Kalorimeters. Besitzt die Bombe zur Zeit t die Temperatur u', während das umgebende Wasser sich auf der konstanten Temperatur u befinden möge, so ist unter Annahme des Newtonschen Abkühlungsgesetzes:

$$du'/dt = -b(u' - u) \tag{1}$$

die jeweilige Temperaturdifferenz der Bombe gegen die Umgebung:

$$u' - u = A e^{-bt}, \tag{2}$$

wo A eine von der Anfangsbedingung abhängige Konstante, b die Abkühlungskonstante bedeutet und t in Minuten angegeben werden möge.

Die Konstante b wurde in der Weise bestimmt, dass die Bombe aus einem Wasserbade von niedriger in ein solches von höherer Temperatur gebracht wurde oder umgekehrt. Der zeitliche Verlauf der Temperaturdifferenz im Innern der Bombe gegen die Aussentemperatur wurde mit Hilfe eines Kompensationsapparates durch ein Thermoelement aus Konstantan-Eisen (EMK = 50 Mikrovolt pro Grad) gemessen, dessen beide äussern, im Wasser befindlichen Lötstellen durch ein Glasröhrchen isoliert waren und einige Zentimeter von der Wandung abstanden.

Die innere Lötstelle befand sich bei einigen Versuchen im Zentrum des etwa 300 ccm haltenden Innenraums, bei andern lag sie an der (emaillierten) Innenwandung der Bombe an, bei noch andern tauchte sie in eine Schicht Quecksilber ein, das sich auf dem Boden der Bombe befand.

Die Schnelligkeit der Abkühlung, bzw. Erwärmung der Bombe hing, wie zu erwarten war, sehr von der Art des Rührens ab. Dagegen war kein Unterschied zu bemerken, ob die innere Lötstelle an der Wandung anlag oder sich in der Mitte des Innenraums befand. Die im Innern der Bombe (unter gewöhnlichem Atmosphärendruck) stehende Luft hat also sehr nahe dieselbe Temperatur, wie die Innenwandung der Bombe.

Der anfängliche Temperaturunterschied der Bombe gegen das Wasser betrug einige Grade, und als Mass der Schnelligkeit der Temperaturänderung wurde die Zeit betrachtet, in der die Temperaturdifferenz auf die Hälfte sank. Wenn überhaupt nicht gerührt wurde, betrug diese Zeit 1 bis $1^1/_2$ Minuten, bei kräftigem Rühren waren dazu nur 20 bis 30 Sekunden erforderlich.

Aus der Beziehung $bt = -\log {}^1/_2$ ergibt sich dann auf eine Minute bezogen:

$$b = 0{\cdot}4 \text{ bis } 0{\cdot}7 \text{ ohne Rühren,}$$
$$b = 1{\cdot}5 \text{ bis } 2{\cdot}0 \text{ mit Rühren.}$$

Diese Konstante b gilt also für die Innenwandung und den Hohlraum der Bombe; sie stellt somit den ungünstigsten Teil derselben dar. Zum Vergleich sei angeführt, dass bei Platinthermometern nach Callendarscher Konstruktion $b = 2{\cdot}0$ bis $2{\cdot}4$ gemessen wurde (Abkühlungszeit auf ${}^1/_2$ der ursprünglichen Temperaturdifferenz, somit 17″ bis 20″). Bei zwei Quecksilberthermometern wurde gemessen $b = 4{\cdot}4$ und $b = 11$ (Abkühlungszeit auf ${}^1/_2 = 3{\cdot}5$ bis 9″), während ein Platinthermometer der von uns benutzten Konstruktion (vgl. loc. cit.) eine so grosse Konstante hatte, dass sie ohne weiteres nicht zu bestimmen war, aber schätzungsweise etwa 200 beträgt (Abkühlungszeit auf ${}^1/_2 = 0{\cdot}2$″). Die Konstante des ganzen Kalorimeters dagegen war 0·002, d. h. bei 1° Temperaturdifferenz des Kalorimeters gegen die Umgebung ändert sich seine Temperatur in der Minute um 0·002.

Die Grösse des aus der Trägheit der Bombe entstehenden Fehlers ergibt sich nun in analoger Weise, wie bei den Betrachtungen (loc. cit. S. 386) über die Trägheit der Thermometer, nur mit dem Unterschied, dass bei den Thermometern die Grösse, um welche ihre Angaben hinter der Temperatur des Kalorimeterwassers zurückbleiben, voll eingeht, bei der Bombe aber nur entsprechend der Wärmekapazität derselben.

Nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz (Gleichung 1) ist, da nach Eintritt des stationären Ganges $du'/dt = du/dt$ anzunehmen ist, die Temperaturdifferenz zwischen dem Innern der Bombe und dem Kalorimeterwasser:

$$u' - u = -\frac{1}{b}\frac{du}{dt}. \qquad (3)$$

Unter Annahme des ungünstigsten Falles, dass die ganze Bombenwandung die Temperatur u' besitzt, ist der (von 0° an gerechnete) Wärmeinhalt des ganzen Kalorimeters $= w'u' + wu$, wenn w' die Wärmekapazität der Bombe und w diejenige des Wassers und der sonstigen Metallmassen bedeutet.

Bezeichnet man die Temperatur zu Anfang des Versuchs mit u_1, die zu Ende desselben mit u_2, und entsprechen die konstanten Temperaturgänge in der Vor- und Nachperiode des Versuchs, welche beobachtet werden, mit du_1/dt und du_2/dt, so ist die gesamte Wärmezufuhr, welche den beobachteten Anfangs- und Endtemperaturen u_1 und u_2 entspricht:

$$(w'u_2'+wu_2)-(w'u_1'+wu_1)=(w+w')(u_2-u_1)-\frac{w'}{b}\left(\frac{du_2}{dt}-\frac{du_1}{dt}\right). \quad (4)$$

Führt man die Abkühlungskonstante a des ganzen Kalorimeters ein, welche nach denselben Gesetzen aus den Temperaturgängen berechnet wird mittels der Beziehung (loc. cit. S. 56):

$$a=-\frac{1}{u_2-u_1}\cdot\left(\frac{du_2}{dt}-\frac{du_1}{dt}\right), \quad (5)$$

so ergibt sich als Wärmezufuhr:

$$(w+w')(u_2+u_1)+\frac{a}{b}w'(u_2-u_1). \quad (6)$$

Das zweite Glied stellte die Korrektion wegen der Trägheit der Bombe dar. Dividiert man durch das Hauptglied $(w+w')(u_2-u_1)$, so erhält man das Korrektionsglied in Bruchteilen der Gesamtwärmezufuhr gleich:

$$\frac{a}{b}\cdot\frac{w'}{w+w'}. \quad (7)$$

Der erste Faktor a/b, der das Verhältnis der Abkühlungskonstante des ganzen Kalorimeters zu derjenigen der Verbrennungsbombe darstellt, ist etwa 10^{-3}, da a etwa gleich 0·002, b etwa gleich 2·0 zu setzen ist (S. 159). Dies ist noch mit dem echten Bruch $w'/(w+w')$ zu multiplizieren, der im vorliegenden Fall nach den früher gemachten Angaben etwa $^1/_9$ ist.

Die Korrektion ist also von der Grössenordnung 10^{-4} und deshalb gegenüber den andern Fehlern zu vernachlässigen.

Ebenso sieht man ohne weiters ein, dass auch infolge der abweichenden Temperatur des Innenraumes keine Korrektion anzubringen ist, denn die Wärmekapazität desselben beträgt auch bei einem Druck von 50 Atmosphären erst etwa 1 pro Mille der übrigen Wärmekapazität, so dass also der zweite Faktor schon nahe 10^{-3} ist, während b annähernd dieselbe Grösse wie im vorliegenden Falle besitzt.

Die Korrektion, welche wegen der Trägheit der Thermometer an dem Endresultat anzubringen ist, ergibt sich aus ähnlichen Betrachtungen, wie die vorstehenden. Ist u' die am Thermometer abgelesene, u die Temperatur des Wassers, b die Abkühlungskonstante des Thermometers, und setzt man $U'=u_2'-u_1'$, $U=u_2-u_1$, so ergibt sich, wie früher (loc. cit. S. 356) mitgeteilt ist:

$$\frac{U'-U}{U}=\frac{a}{c} \quad (8)$$

aus dem Verhältnis der Abkühlungskonstanten für das Kalorimeter und das Thermometer. Auch diese Korrektion kann in vielen Fällen unbe-

rücksichtigt bleiben, da sie auch bei Thermometern mit relativ grosser Trägheit nur die Grössenordnung von Zehntausendsteln erreicht.

2. Korrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung; Stohmannsches Korrektionsglied. — Auch die Korrektion wegen der Umgebungstemperatur folgt ohne weiters aus dem Newtonschen Abkühlungsgesetz als:

$$-a\int_{t_1}^{t_2}(u_2-u_0)\,dt, \tag{9}$$

wo die Abkühlungskonstante a des Kalorimeters und die Aussentemperatur u_0 aus den konstanten Temperaturgängen der Vor- und Nachperiode berechnet werden[1]). Die bekannten Formeln von Regnault, Pfaundler usw. beruhen auf denselben Voraussetzungen und kommen auf eine mechanische Quadratur der Fläche (Fig. 1) hinaus. Die Zeitpunkte t_1 und t_2 des Integrals entsprechen den auf den Geraden der Vor- und Nachperiode gewählten Anfangs- und Endtemperaturen. Für die mechanische Quadratur müssen natürlich bei einer starken Krümmung der Kurve die Abstände der Abszissen entsprechend eng gewählt werden. Auf eine Nichtbeachtung dieser Bedingung ist das von Stohmann angegebene Zusatzkorrektionsglied zu der Pfaundlerschen Formel zurückzuführen[2]), das sich zwar auf einen speziellen Fall bezieht, aber doch bei den Anhängern der Stohmannschen Schule mitunter allgemein bei Bestimmung von Verbrennungswärmen benutzt wurde. Stohmann beobachtete bei seinen Messungen die Temperatur der Hauptperiode von Minute zu Minute, fand aber dann durch Messungen, die in kürzern Zeitabschnitten, von 5 zu 5 Sekunden, angestellt wurden, dass die mittlere Temperatur im Abschnitt der ersten Minute etwas höher liegt als das Mittel aus den entsprechenden Anfangs- und Endtemperaturen ϑ_1 und ϑ_2 dieses Abschnittes. Er fügte deshalb der Regnault-Pfaundlerschen Formel noch das empirisch ermittelte Glied $^1/_9\,(\vartheta_2-\vartheta_1)$ hinzu.

Es ist natürlich unzulässig, dieses für einen speziellen Fall bestimmte Korrektionsglied allgemein anzuwenden, vielmehr ist es notwendig, in jedem Fall die Zeitabschnitte so eng zu wählen, dass die

---

[1]) $$a=-\frac{1}{u_2-u_1}\left(\frac{du_2}{dt}-\frac{du_1}{dt}\right)$$
$$u_0=\frac{u_1+u_2}{2}+\frac{1}{2a}\left(\frac{du_1}{dt}+\frac{du_2}{dt}\right).$$

[2]) Stohmann, Kleber, Langbein, Über die Methode der Verbrennung organischer Substanzen in Sauerstoff bei hohem Druck. Journ. f. prakt. Chemie 39, 503—537 (1889).

zu ermittelnde Korrektion mit der genügenden Schärfe bestimmt werden kann. Am besten trägt man zu diesem Zweck die für die Hauptperiode beobachtete Temperaturkurve graphisch auf, wie in Fig. 1, und berechnet den Flächeninhalt dieser Kurve nach Massgabe der Gleichung (9). Bei der geringen Übersichtlichkeit der Regnault-Pfaundlerschen Formel erschien es nicht überflüssig, auf diesen Umstand hier näher einzugehen. Die von uns angegebene Art der Korrektionsbestimmung ist ebenso wie die Regnault-Pfaundlersche Formel bei richtiger Anwendung innerhalb des Geltungsbereichs des Newtonschen Abkühlungsgesetzes streng richtig.

3. Relative und absolute Genauigkeit der Messungen mit dem Wasserkalorimeter. — Diese Frage ist zum Teil schon Gegenstand der frühern Mitteilungen gewesen. Es wurde gezeigt, dass bei Anwendung auch gut untersuchter Quecksilberthermometer im allgemeinen eine Genauigkeit von 1—2 Promille bei den relativen Messungen nicht überschritten werden kann wegen der unregelmässig verlaufenden Kaliberkorrektionen dieser Thermometer. Es ist dabei angenommen, dass man mit einer Temperaturerhöhung von wenigen Graden arbeitet, wie es ja bei der Bestimmung von Verbrennungswärmen im Berthelotschen Kalorimeter im allgemeinen der Fall ist.

Durch Anwendung von Platinthermometern kann man erheblich weiter kommen, doch dürfte wohl eine Genauigkeit von $^1/_2$ Promille zurzeit als Grenze zu bezeichnen sein, da die Korrektion wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung Fehler von dieser Grössenordnung zur Folge hat.

Auch hat es wohl aus andern Gründen keinen Zweck, die Genauigkeit noch weiter zu treiben, und zwar einmal wegen der Fehlergrenze bei der Eichung des Kalorimeters und zweitens wegen der chemischen Differenz verschiedener zur Verbrennung benutzter Substanzen.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die elektrische Eichung die grösste Genauigkeit zulässt; wir wollen uns also hier auf diese beschränken. Bei dieser Eichung wird die Wärmekapazität in Wattsekunden gemessen, wobei die Watt durch die Spannung eines Normalelementes und einen Normalwiderstand als $\frac{E^2}{W}$ bestimmt werden. Die Genauigkeit und Unveränderlichkeit der Widerstandseinheit ist bis auf die Grössenordnung von 10^{-5} sicher, dagegen ist dies bei der Normalspannung nicht der Fall.

Da diese Spannung quadratisch eingeht, so kann das Resultat unter Umständen bis auf $^1/_2$ Promille unsicher werden, wenn die gesetzlich

definierten empirischen Einheiten zugrunde gelegt werden; alle andern Einheiten sind noch viel weniger genau. Die Zuverlässigkeit des aus dem Wasserwert in Wattsekunden abgeleiteten Kaloriewertes und der Einfluss der Änderung der Wärmekapazität des Kalorimeters mit der Temperatur soll weiter unten besprochen werden.

Über den zweiten Punkt, die aus der chemischen Differenz der zur Verbrennung benutzten Präparate verschiedener Provenienz herrührende Unsicherheit, lässt sich mit Bestimmtheit noch nichts aussagen, da erst ganz in neuerer Zeit die wirkliche Präzision wesentlich vergrössert worden ist, so dass ein Vergleich mit frühern Zahlen ziemlich wertlos erscheint.

Die Absicht, internationale Festsetzungen für die Verbrennungswärme von gut geeigneten Normalsubstanzen treffen zu wollen, müsste als noch verfrüht bezeichnet werden, da solche Festsetzungen erst getroffen werden können, wenn von verschiedenen Beobachtern mit unabhängig hergestellten Präparaten und mit unabhängig geeichten Kalorimetern eine genügende Übereinstimmung erzielt ist. Andernfalls kann eine derartige Festsetzung nur hinderlich sein.

Es möge noch bemerkt werden, dass bei Anwendung ein und desselben Thermometers bei der Eichung des Kalorimeters und bei den Verbrennungsversuchen die Angaben dieses Thermometers ganz herausfallen, dass also die abgelesenen Temperaturdifferenzen in ganz beliebigem Mass gemessen sein können. Nur die absolute mittlere Temperatur der Versuche muss annähernd bekannt sein. Wünschenswerter ist es aber, sich von den speziellen Angaben eines bestimmten Thermometers frei zu machen und die Bestimmung der Wärmekapazität auf wirkliche Grade der Wasserstoffskala zu beziehen.

4. Einfluss des Wertes der Kalorie und ihrer Veränderung mit der Temperatur auf die Resultate. — Vergleichbarkeit der von verschiedenen Beobachtern angegebenen Zahlen für die Verbrennungswärme.

Bei den Messungen mit dem Wasserkalorimeter ist bei der angestrebten Genauigkeit von $^1/_2$ Promille zunächst noch darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Kalorie mit der Temperatur veränderlich ist. Bei dem Verbrennungskalorimeter ist wegen der grossen Metallmassen die Abhängigkeit der Wärmekapazität des Apparats von der Temperatur nicht identisch mit derjenigen des Wassers. Es muss also diese Veränderung entweder durch Eichung bei verschiedenen Temperaturen empirisch bestimmt werden, oder sie muss aus dem Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme des Wassers und der Metallmassen berechnet werden.

Sind w und w' die Wärmekapazitäten des Wassers und der Metallmassen bei der Temperatur t_0, α und α' die Temperaturkoeffizienten ihrer spezifischen Wärme, so ist die Wärmekapazität des ganzen Apparats bei t^0:

$$W_t = w[1 + \alpha(t - t_0)] + w'[1 + \alpha'(t - t_0)],$$

also der Temperaturkoeffizient des ganzen Apparats:

$$\frac{w\alpha + w'\alpha'}{w + w'}.$$

Im vorliegenden Fall war $w = 2400$, $w' = 330$. Der Temperaturkoeffizient α der spezifischen Wärme des Wassers beträgt rund — 0·0004 in der Nähe von 15°, derjenige für die Verbrennungsbombe, die in der Hauptsache aus Nickelstahl besteht, ist experimentell nicht bekannt, dürfte aber nach den für Eisen, bzw. Nickel bekannten Werten etwa + 0·001 betragen. Unter diesen Annahmen erhält man also für den Temperaturkoeffizienten des gesamten Kalorimeters:

$$- 0{\cdot}000\,23,$$

d. h. für 4° Temperaturänderung nahe 1 Promille Änderung der Wärmekapazität. Wenn man also eine Genauigkeit anstrebt, die einige Promille überschreitet, muss man diesen Temperaturkoeffizienten berücksichtigen.

Die Temperaturen, bei denen Verbrennungswärmen bestimmt worden sind, gehen aber erheblich auseinander. So beziehen sich manche Zahlen der Literatur auf 8°, während häufig auch viel höhere Temperaturen, die 20° überschreiten, in Anwendung kommen. Solchen Temperaturdifferenzen entsprechen aber 3 Promille und mehr Unterschied in der Wärmekapazität, was bei der Vergleichung derartiger Zahlen berücksichtigt werden muss.

Ebenso sind auch diejenigen Verbrennungswärmen, bei denen das Kalorimeter elektrisch geeicht worden ist, die Verbrennungswärmen also zunächst in Wattsekunden ausgedrückt erhalten werden, nur insoweit direkt mit den noch andern Methoden erhaltenen Zahlen vergleichbar, als die Beziehung zwischen Kalorie und Wattsekunden als feststehend betrachtet werden kann.

Die einzigen bis jetzt vorliegenden Zahlen, denen die elektrische Eichung zugrunde liegt, sind die schon eingangs erwähnten Verbrennungswärmen von E. Fischer und Fr. Wrede. Zur Umrechnung der Wattsekunden in g-Kalorien (15°-Kal.) wurde von diesen Beobachtern 1 Wattsek. = 0·2394 g-Kal. angenommen.

Diese Zahl ist aber wahrscheinlich um etwa $2^1/_2$ Promille zu hoch, so dass die damit berechneten Werte in Kalorien um ebensoviel zu hoch ausfallen.

Die Messungen in der Reichsanstalt über den Wert der 15°-Kalorie in elektrischen Einheiten und über die Änderung der Kalorie zwischen 5 und 25°, über die demnächst näher berichtet werden soll, haben in Übereinstimmung mit andern neuern Messungen ergeben, dass die 15°-Kalorie sehr nahe = 4·19 Wattsekunden ist, und der Temperaturkoeffizient, wie früher schon angegeben, rund — 0·0004 pro Grad beträgt.

Die Zahlen von Fischer und Wrede werden also voraussichtlich noch eine Korrektion im angegebenen Betrag erfahren müssen. Diese Bestimmungen sind durchschnittlich für dieselbe Temperatur ausgeführt, für welche der Apparat geeicht worden ist, so dass eine Korrektion wegen des Temperaturkoeffizienten der Wärmekapazität des Apparats nicht notwendig war.

Auf eine nähere Kritik der so erhaltenen Zahlen im Vergleich zu ältern Beobachtungen möchten wir an dieser Stelle nicht eingehen; wir möchten nur bemerken, dass die nach dieser Reduktion noch bestehenden Differenzen hauptsächlich gegenüber den Stohmannschen Verbrennungswärmen von durchschnittlich 2 Promille im allgemeinen so klein sind, dass sie schon gut aus der Unsicherheit der frühern zur Bestimmung der Wärmekapazität verwandten Methoden zu erklären sind. Bei den Berthelotschen Zahlen anderseits ist man gerade bei den als Normalverbrennungssubstanzen in erster Linie in Betracht kommenden Stoffen, Benzoesäure und Naphtalin unsicher, welche seiner verschiedenen voneinander stark abweichenden Zahlen den Vorzug verdienen, so dass diese Zahlen für die Beurteilung einer Übereinstimmung kaum in Betracht kommen. Für andere Stoffe dagegen ist die Übereinstimmung auch mit diesem Beobachter eine relativ gute, soweit man es nach Lage der Verhältnisse erwarten kann.

Heterogene katalytische Reaktionen. III[1]).
Katalyse des Kohlenoxydknallgases durch Kieselsäure.

Von

Max Bodenstein und **Friedrich Ohlmer.**

Vor zwei Jahren hat Hans Kühl[2]) über Versuche berichtet, die er auf Veranlassung des einen von uns angestellt hat, um bei der langsamen Vereinigung des Kohlenoxydknallgases den merkwürdigen beschleunigenden Einfluss des Wasserdampfes aufzuklären. Diese Versuche hatten zu einem klaren Ergebnis nicht geführt; sie waren in Porzellangefässen ausgeführt worden, und das Material dieser letztern hatte sich so stark katalytisch wirksam erwiesen, dass neben dieser Beschleunigung der Reaktion die durch grössere oder geringere Konzentrationen des Wasserdampfes hervorgerufenen Geschwindigkeitsänderungen nicht mehr erheblich ins Gewicht fielen.

Wir hofften nun, bei Ersatz des Porzellans durch ein geeigneteres Gefässmaterial mit geringerer katalytischer Wirkung zu günstigern Ergebnissen zu gelangen: je langsamer die Reaktion an der Gefässwand sich abspielt, um so mehr kommt ihr gegenüber die in der Gasmasse in Betracht, und da es zweifellos diese ist, welche durch Wasserdampf beschleunigt wird, so müsste bei katalytisch unwirksamem Gefässmaterial sie ausschliesslich stattfinden, und die für ihre Untersuchung günstigen Bedingungen wären gegeben. Ein solches Material glaubten wir nun in dem gerade damals von Heraeus-Hanau in den Handel gebrachten Quarzglas sehen zu sollen, und so benutzten wir ein Gefäss von Quarzglas, um die Versuche von Kühl zu wiederholen. Allein schon unsere allerersten Messungen zeigten uns, das wir das neue Material durchaus falsch beurteilt hatten: das Quarzglas entwickelte eine ganz ungeheuere katalytische Wirksamkeit; wir hatten wie Kühl bei 570° unsere Versuche begonnen und mussten um fast 300° mit der Temperatur heruntergehen, um wieder zu messbaren Geschwindigkeiten zu gelangen.

---

[1]) I. und II. siehe diese Zeitschr. **46,** 725 (1903) und **49,** 41 (1904).

[2]) Diese Zeitschr. **44,** 385 (1903).

Dadurch verschob sich aber das in Angriff genommene Problem vollkommen: es erwies sich unter diesen Verhältnissen als unmöglich, das Studium des Einflusses des Wasserdampfes noch weiter zu verfolgen, und wir widmeten uns statt dessen einer eingehenden Untersuchung der katalytischen Vereinigung des Kohlenoxydknallgases durch Quarzglas, die wir später auf andere Modifikationen der Kieselsäure, auf kristallinen Quarzit und Bergkristall ausdehnten.

Über die benutzte Versuchsanordnung ist wenig zu sagen: sie war eine Kopie der von Kühl verwendeten manometrischen Methode, die ja zur Verfolgung von Gasreaktionen, sofern diese mit Volumen-, bzw. Druckänderungen verbunden sind, weitaus die bequemste und meistbenutzte ist. Die Gase wurden mit den für derartige Untersuchungen nötigen Kautelen hergestellt, und zwar der Sauerstoff durch Elektrolyse von Kalilauge, das Kohlenoxyd durch Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit Schwefelsäure; aufbewahrt wurden beide in Gasometern, die ganz aus Glas geblasen waren, über Glycerin.

Die Mischung der Gase wurde im allgemeinen einfach dadurch bewirkt, dass man sie nacheinander in das vorher evakuierte Reaktionsgefäss strömen liess. In dem weiten zylindrischen Quarzglasgefäss, das wir benutzten, mischen sie sich dabei so schnell, dass die Mischung vollendet ist, bevor irgend erhebliche Reaktion eintreten kann. Dass diese Bedingung erfüllt ist, ergibt sich unter anderm daraus, dass der Gang der einzelnen Versuche nicht im mindesten geändert wurde, als wir, statt die Mischung im Gefäss selbst vorzunehmen, ein besonderes Mischgefäss hierfür anwandten und die Gase somit bereits gemischt in das Reaktionsgefäss einströmen liessen. Die Form dieses Mischgefässes ist inzwischen bereits beschrieben worden[1]), so dass hier ein näheres Eingehen auf dasselbe wohl unnötig ist. Unbedingt erforderlich war diese vorherige Mischung der Gase bei den Versuchen mit Quarzit und Bergkristall; diese Materialien wurden in Form von groben Stücken in gläserne ebenfalls zylindrische Gefässe eingefüllt, füllten deren Innenraum ziemlich vollständig aus und würden damit durch Hemmung der Konvektion eine hinreichend prompte Mischung der Gase im Gefäss selbst unmöglich gemacht haben.

Die Erhitzung der Reaktionsgefässe geschah in einem Paraffinthermostaten bekannter Konstruktion[2]), der von den früher beschriebenen nur ganz unerheblich abwich, durch elektrische Regulierung der Gaszufuhr

[1]) Bodenstein, Bericht des fünften internationalen Kongresses für angew. Chemie 1903, **4**, 564.

[2]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **30**, 113 (1899).

und durch eine etwas veränderte Anordnung der in den Deckel eingelassenen als Luftbäder dienenden Eisenrohre, durch die es möglich wurde, zylindrische Gefässe bis zu 4·5 cm Durchmesser zu erhitzen.

Die Methode der Messung war, wie schon erwähnt, eine manometrische, und die Ergebnisse der Versuche sind auch unten in der Form angegeben, wie sie diese Methode direkt liefert, in mm Quecksilber, und zwar sind die Angaben auf äquivalente Mengen der verschiedenen Gase bezogen, also auf die Einheiten O_2, bzw. $2\,CO$. Dadurch sind die Versuchsergebnisse natürlich nur vergleichbar, solange es sich um ein Reaktionsgefäss handelt; von Quarzglas haben wir nur ein Gefäss benutzt, ebenso für jede der beiden andern Modifikationen der Kieselsäure, und wo wir unten einen Vergleich der Wirksamkeit der drei Versuchsreihen durchgeführt haben, ist natürlich die nötige Umrechnung — unter Berücksichtigung der Volumina der einzelnen Gefässe vorgenommen worden.

Was nun die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen anlangt, so hat die Messung der Katalyse durch Quarzglas zu äusserst ungewöhnlichen Resultaten geführt, zu deren Illustrierung die Tabelle 1 dienen möge:

Tabelle 1. $T = 303°$.

	I.		II.		III.	
$2\,CO$	= 123·5		125·2		126·6	
O_2	= 66·5		125·7		363·4	
t	x	$\Delta x/15'$	x	$\Delta x/15'$	x	$\Delta x/15'$
5	1·9		2·5		5·7	
		6·1		9·5		13·2
20	8·0		12·0		18·9	
		5·0		8·1		15·9
35	13·0		20·1		34·8	
		4·8		8·9		19·2
50	17·8		29·0		54·0	
		4·2		8·7		21·9
65	22·0		37·7		75·9	
		4·3		8·5		34·4
80	26·3		46·2		110·3	
		4·1		8·3		48·9
95	30·4		54·5		$t = 85$: 126·6	
		4·0		8·4		
110	34·4		62·9			
		3·5		8·2		
125	37·9		71·1			
		3·2		8·1		
140	41·1		79·2			
		2·8		7·9		
155	43·9		87·1			
		2·4		7·8		
170	46·3		94·9			
		2·9		8·4		
185	49·2		103·3			
		2·3		8·3		
200	51·5		111·1			
		1·7		9·5		
215	53·2		121·1			

Aus den Daten dieser Tabelle geht folgendes hervor:

1. Ist Kohlenoxyd im Überschuss, so nimmt die absolute Geschwindigkeit der Reaktion allmählich etwas ab; diese Abnahme ist jedoch lange nicht der Abnahme der Konzentration eines der beiden Gase proportional.

2. Bei äquivalenten Mengen bleibt die absolute Geschwindigkeit während der ganzen Dauer der Reaktion ungefähr dieselbe.

3. Ist endlich Sauerstoff im Überschusse, so nimmt die absolute Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Verschwinden des Kohlenoxyds bedeutend zu.

Sauerstoff zeigt demnach, wenigstens qualitativ, ganz das gewöhnliche Verhalten einer Substanz, die proportional ihrer Konzentration reagiert. Beim Kohlenoxyd ist das Gegenteil der Fall: es wirkt in der untersuchten Reaktion seiner eigenen Verbrennung hemmend entgegen, es ist hier ein negativer Autokatalysator. Dieses eigenartige Verhalten zeigte sich auch bei allen spätern Versuchen wieder: immer stieg die absolute Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender, fiel mit steigender Konzentration des Kohlenoxyds.

Der Mitteilung dieser Messungen wollen wir indes die von zwei Versuchen vorausschicken, die angestellt wurden zur Prüfung der Frage, ob das Produkt der Reaktion die Kohlensäure irgend einen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Umsatzes ausübt. Tabelle 2 lässt erkennen, dass dies durchaus nicht der Fall ist:

Tabelle 2.

$T = 308°$.

$2CO_2$	0	196
$2CO$	106	115
O_2	119	124
t	x	x
5	4·1	2·9
20	12·8	12·1
35	20·8	21·6
50	29·0	29·6
65	36·2	37·7
80	43·6	45·8

Es ist also ausschliesslich die Änderung der Konzentration des Kohlenoxyds und des Sauerstoffs, welche die Änderungen in der Geschwindigkeit der Reaktion bewirken, nicht die Zunahme der Konzentration der Kohlensäure. Versucht man, die Beförderung der Geschwindigkeit durch Sauerstoff, die Hemmung durch Kohlenoxyd in einer Formel auszudrücken, so wäre die einfachste hierfür etwa:

$$dx/dt = k \cdot \frac{a-x}{b-x}, \text{ integriert: } k = \frac{1}{t} \cdot \left[x + (b-a) \cdot \ln \frac{a}{a-x}\right].$$

Eine solche Formel gibt zunächst Rechenschaft von der Konstanz der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit bei äquivalenten Anfangskonzen-

trationen von Kohlenoxyd und Sauerstoff; denn für $a = b$ geht sie über in: $dx/dt = k$, oder $k = x/t$, also die Beziehung, die der Versuch II der Tabelle 1 tatsächlich sehr exakt erfüllt. Aber auch für nicht äquivalente Anfangskonzentrationen der beiden reagierenden Stoffe, Versuch I und III der Tabelle 1 gibt diese sehr einfache Gleichung ganz befriedigenden Anschluss an die Messungsergebnisse. Aus beiden Reihen berechnen sich, jeweils von $t = 20$ an folgende Werte für k: Versuch I: 0·77, 0·73, 0·71, 0·69, 0·69, 0·69, 0·69, 0·69, 0·68, 0·68, 0·67, 0·69, 0·68, 0·68, Versuch III: 0·29, 0·31, 0·32, 0·32, 0·31, 0·31, während Versuch II in derselben Weise berechnet für k liefert: 0·60, 0·57, 0·58, 0·58, 0·58, 0·58, 0·57, 0·57, 0·57, 0·56, 0·56, 0·56, 0·56, 0·56, 0·56. Die k-Werte sind indes immer nur in jeder einzelnen Reihe konstant, ausserdem hat die Formel den grossen Mangel, dass sie für $b = 0$, also für gänzlich fehlendes Kohlenoxyd, $dx/dt = \infty$, also eine unendlich grosse Verbrennungsgeschwindigkeit des letztern liefert, was natürlich ein Unding ist.

Wir haben daher eine ganze Anzahl von andern Gleichungen ausprobiert und haben schliesslich gefunden, dass eine Form wie:

$$dx/dt = k \cdot \frac{m + a - x}{n + b - x},$$

integriert: $$k = \frac{1}{t} \cdot \left[x + \Big((n + b) - (m + a) \Big) \cdot \ln \frac{m + a}{m + a - x} \right]$$

alle unsere Versuche in befriedigender Weise wiedergibt oder wenigstens die überwiegende Mehrzahl derselben. Diejenigen aber, die sich in dies Schema nicht einordnen, sind nur solche, die überhaupt, nach jeder Berechnungsart, von den andern abweichende Resultate geben, da sich die bei ihnen beobachtete Geschwindigkeit nicht zwischen die der hinsichtlich der Konzentration der reagierenden Stoffe benachbarten Versuche einreiht. Durch dies Verhalten charakterisieren sich aber diese Messungsreihen als vollkommen abweichend, und der Grund dieser Abweichung ist leicht zu finden in der bekannten Empfindlichkeit, welche feste katalytisch wirkende Stoffe gegen kleine Verunreinigungen zeigen. In der Tat ist es hier und da vorgekommen, dass aus dem Manometer Quecksilber oder Petroleum[1]) in das Reaktionsgefäss gelangte; die Störung des Reaktionsverlaufes, die dadurch hervorgerufen wurde, liess sich zwar jedesmal durch Reinigung mit Salpetersäure oder Chromsäure wieder beseitigen, aber es ist durchaus anzunehmen, dass diese Beseitigung bisweilen nicht ganz vollständig erfolgt war, oder dass hier

[1]) Vgl. unten S. 172.

und da durch kleine Spuren der verunreinigenden Reagenzien nur eine geringe und deswegen nicht beachtete Hemmung der Reaktion eingetreten war, so dass derartige Versuche einfach als verunglückt anzusehen sind.

Von diesen nicht eben überraschenden Ausnahmen abgesehen, stellt die obige Formel mit den empirisch ermittelten Konstanten $n = 45$ und $m = 140$ unsere gesamten Versuche recht befriedigend dar, wie die folgenden Tabellen zeigen mögen.

Tabelle 3.

$T = 308°$.

I. $2CO = b =$ 177·4 $O_2 = a =$ 90·5			II. 175·6 133·3		
t	x	k	t	x	k
5	2·3	1·08	20	8·5	0·76
20	8·3	0·99	35	18·2	0·94
35	13·5	0·93	65	35·9	1·03
50	18·7	0·91	80	43·9	1·03
65	23·4	0·91	110	59·5	1·01
80	28·1	0·88	270	115·7	0·96
95	32·5	0·87	300	121·0	0·92
	Mittel	0·94			0·95

III. $2CO = b =$ 176·0 $O_2 = a =$ 185·9			IV. 175·3 342·7		
t	x	k	t	x	k
35	23·0	0·91	20	22·5	0·91
80	50·1	0·89	35	38·6	0·91
100	66·8	0·87	50	55·6	0·89
140	82·8	0·86	65	72·5	0·89
155	91·0	0·86	80	91·3	0·90
292	152·2	0·84	95	110·0	0·90
305	156·8	0·83	110	132·9	0·93
	Mittel	0·87			0·90

Wir haben ausser diesen Versuchen auch noch solche angestellt, bei denen eins der beiden reagierenden Gase in sehr grossem Überschusse vorhanden war, um so nach der Methode der Isolierung[1]) den Einfluss, den jedes einzelne Gas auf die Geschwindigkeit des Umsatzes ausübt, noch anschaulicher festzustellen. Da hierbei die Konzentration des im Überschuss vorhandenen Gases wenigstens zehnmal so gross sein muss wie die des andern, und da anderseits ein Arbeiten bei

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 238.

Tabelle 4.
$T = 304°$.

I. $2CO = b =$ 123·5 $O_2 = a =$ 66·5			II. 125·2 125·7		III. 126·6 363·4	
t	x	k	x	k	x	k
20	8·0	0·99	12·0	0·88	18·9	0·61
35	13·0	0·93	20·1	0·87	34·8	0·63
50	17·8	0·90	29·0	0·86	54·0	0·68
65	22·0	0·87	37·7	0·87	75·9	0·72
80	26·3	0·86	46·2	0·88	110·3	0·82
95	30·4	0·89	54·5	0·88	126·3	0·87[1]
110	34·4	0·84	62·9	0·89		
140	41·1	0·81	79·2	0·90		
170	46·3	0·77	94·9	0·92		
200	51·5	0·74	111·6	0·96		
	Mittel	0·84		0·90		0·74

Drucken von viel mehr als einer Atmosphäre unbequem ist, so mussten recht kleine Druckänderungen gemessen werden, und es wurde, um dies mit hinreichender Genauigkeit ausführen zu können, das Quecksilbermanometer durch ein solches mit Petroleumfüllung ersetzt. Auf diese Weise liessen sich Druckabnahmen, die im ganzen 10—50 mm Quecksilber betrugen, noch ganz gut in ihrem allmählichen Verlauf verfolgen, wenn auch die Angaben dieses Petroleummanometers, das natürlich gleichzeitig ein äusserst empfindliches Luftthermometer darstellt, infolge der nicht vollkommen auszuschliessenden Temperaturschwankungen einige Unregelmässigkeiten zeigten.

Immerhin finden sich die Beziehungen, die zu erwarten sind, ganz befriedigend bestätigt. Die benutzte Formel führt für Sauerstoffüberschuss zu dem Resultat, dass die Reaktion eine der nullten Ordnung sein sollte. In der Gleichung $dx/dt = k \cdot \frac{45 + a - x}{140 + b - x}$ verschwinden die kleinen Änderungen von x sowohl im Zähler wie im Nenner; dort steht x neben 45 + wenigstens 350, hier neben 140 + etwa 20, während der Wert von x selbst bei diesen Versuchen nur von 0 bis etwa 10 variierte. Bei Überschuss von Sauerstoff sollte daher $k = x/t$ sein.

Etwas anders liegen die Verhältnisse für Kohlenoxydüberschuss; auch hier wird zwar der Nenner konstant, da neben 140 + etwa 350 die Änderungen von x verschwinden, aber der Zähler nicht. Bei den zwei unter diesen Bedingungen ausgeführten Versuchen betrug die Konzentration des Sauerstoffs $a = 24·1$ und 47·2 mm Quecksilber (aus

[1]) $t = 85$ Minuten.

den Angaben des Petroleummanometers umgerechnet). Der Zähler geht also im Verlaufe der Reaktion von 45 + 24·1, bzw. 45 + 47·2 herunter auf 45; wäre die Reaktion eine der ersten Ordnung, so würde er variieren zwischen 24·1, bzw. 47·2 und 0, wäre sie von der nullten Ordnung, so müsste er konstant sein. Unsere Gleichung verlangt demnach einen Reaktionsverlauf, der zwischen nullter und erster Ordnung liegt: die nach der erstern berechneten „Konstanten" müssen fallen, die nach der letztern steigen. Diesen Überlegungen entsprechend finden sich in der nachstehenden Tabelle 5 unter k_0 und k_1 beide „Konstanten" aufgeführt.

Tabelle 5.

$T = 318°$.

Kohlenoxydüberschuss.

I. $2CO = b =$ 315·2, $O_2 = a =$ 47·2				II. 350·8, 24·1			
t	x	k_0	k_1	t	x	k_0	k_1
20	3·8	0·19	0·0042	10	1·2	0·12	0·0051
40	5·8	0·15	0·0033	30	4·2	0·14	0·0064
65	9·3	0·14	0·0034	60	6·3	0·11	0·0051
205	24·2	0·12	0·0035	75	7·5	0·10	0·0050
250	28·1	0·11	0·0036	90	8·7	0·10	0·0050
295	31·2	0·11	0·0037	180	12·2	0·09	0·0049
340	34·3	0·10	0·0038	255	16·8	0·07	0·0047

Tabelle 6.

$T = 230°$.

Sauerstoffüberschuss.

I. $2CO = b =$ 10·4, $O_2 = a =$ 389·5			II. 22·3, 696·8		
t	x	k	t	x	k
20	0·5	0·025	20	0·5	0·025
30	0·62	0·020	35	0·8	0·023
60	0·9	0·015	50	1·4	0·028
75	1·0	0·013	95	2·3	0·024
90	1·1	0·012	120	3·1	0·026
105	1·3	0·012	305	6·2	0·020
195	2·4	0·012	335	7·1	0·021
210	2·8	0·013	395	8·2	0·021
275	3·8	0·014	430	9·1	0·021
		Mittel: 0·015			Mittel: 0·023

Man kann diese Zahlen nicht gerade als Bestätigung der erwarteten Beziehungen ansehen, aber sie widersprechen ihnen auch nicht; denn

es ist ersichtlich, dass sie sehr stark durch Versuchsfehler entstellt sind. Aber man kann sie noch weiter zur Prüfung verwenden, indem man, um die einzelnen Reihen miteinander in Beziehung zu setzen, die Konstanten nach der Formel $k = dx/dt \cdot \frac{140 + b - x}{45 + a - x}$ berechnet.

Man erhält auf diese Weise folgende Werte:

Tab. 5. I: $k = 0{\cdot}17 \cdot \frac{490}{92} = 0{\cdot}90$; II: $k = 0{\cdot}13 \cdot \frac{490}{69} = 0{\cdot}92$[1]).

Tab. 6. I: $k = 0{\cdot}015 \cdot \frac{150}{435} = 0{\cdot}0052$; II: $k = 0{\cdot}023 \cdot \frac{162}{740} = 0{\cdot}0050$,

also eine recht befriedigende Übereinstimmung. Beide Versuchspaare kann man nicht gut miteinander vergleichen; denn um messbare Geschwindigkeiten zu erhalten, mussten die Reihen mit Sauerstoffüberschuss bei viel niedrigerer Temperatur ausgeführt werden (230°) als die mit viel Kohlenoxyd (318°). Nimmt man die zu prüfende Übereinstimmung als vorhanden an, so kann man diese Versuche benutzen, um den Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen. Man erhält dann für:

$$n = (k_{t1}/k_{t2})^{\frac{10}{t_1 - t_2}} \text{ den Wert } (0{\cdot}9/0{\cdot}005)^{10/88} = 1{\cdot}8.$$

Anderseits haben wir diesen Koeffizienten auch durch einen besondern Versuch ermittelt, der bei 349° angestellt wurde. Er ergab für k 3·53, und daraus berechnet sich durch Vergleich mit den Versuchen der Tabelle 4:

$$n = (3{\cdot}53/0{\cdot}83)^{10/45} = 1{\cdot}4,$$

ein Wert, mit welchem der obige annähernd übereinstimmt.

Es lassen sich somit alle unsere Beobachtungen durch die benutzte Formel recht befriedigend darstellen; aber wie die Konstanten derselben a und b nur empirisch durch Probieren ermittelt worden sind, so mag der auch im übrigen rein empirische Charakter der Gleichung besonders betont sein: es dürfte kaum möglich sein, ihr eine theoretische Bedeutung unterzulegen, und man muss sich begnügen, in ihr einen brauchbaren Ausdruck für die qualitative Tatsache der Beförderung der Reaktion durch Sauerstoff und der Hemmung derselben durch Kohlenoxyd zu finden.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche mit Quarzglas als Katalysator haben wir dann noch einige Messungen angestellt über die

[1]) Für x/t ist bei den Reihen mit Kohlenoxydüberschuss der ungefähre Anfangswert, bei denen mit Sauerstoffüberschuss der hier konstante Mittelwert der ganzen Reihe genommen worden.

katalytische Wirkung der kristallinen Modifikationen des Quarzes.

Diese haben keine derart ungewöhnlichen Ergebnisse geliefert wie die oben geschilderten, und deswegen wollen wir sie nur in aller Kürze wiedergeben. Der verwendete Quarzit war ein Material unbekannter Provenienz, von einer Qualität, wie sie für die Herstellung von Porzellan verlangt wird. Der Bergkristall war das Material, das von Heraeus zur Herstellung des Quarzglases benutzt wird, und war uns von dieser Firma freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Beide Stoffe wurden in Form von reichlich erbsengrossen Stücken verwendet in Gefässen von gewöhnlichem Glase, das seinerseits keine merkliche katalytische Wirkung besitzt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit war bei Anwendung dieser beiden Katalysatoren der Konzentration des Kohlenoxyds direkt proportional, sie stieg auch mit Zunahme der Sauerstoffmenge, doch nur ungefähr der Quadratwurzel aus dieser entsprechend. Auch der Temperaturkoeffizient zeigte bei diesen beiden Versuchsreihen nichts Ungewöhnliches, er betrug beim Quarzit zwischen 260 und 304° 1·68 und beim Bergkristall zwischen 303 und 334° 1·43.

Ein Vergleich der Wirksamkeit der drei Modifikationen ergibt, dass die von Quarzit und Glas annähernd gleich sind, während die des Bergkristalls erheblich geringer ist. Folgende Tabelle 7 gestattet, die zur Erreichung von $x = 50$ mm nötige Zeit für alle drei Reihen zu interpolieren.

Tabelle 7.

$T = 303°$.

Quarzglas: $2CO = 125{\cdot}2$[1] $O_2 = 125{\cdot}7$		Quarzit: 262·7 247·2		Bergkristall: 272·0 217·8	
t	x	t	x	t	x
50	29·0	(4)	(50·0)	20	2·8
65	37·7	5	65·0	50	7·6
80	46·2	10	148·0	120	19·1
(88)	(50·0)	30	209·0	(346)	(50·0)
95	54·5	50	237·2	410	53·9

Diese Zeiten betragen also 134,4 und 346 Minuten, aber sie gelten für verschiedene Mengen der reagierenden Gase und verschiedene Oberflächen der Katalysatoren. Die erstern verhalten sich wie 1 : 0·377 : 0·403, die letztern etwa wie 1 : 7·2 : 5, und damit wird das Verhältnis

[1]) Dass die Konzentrationen hier merklich kleiner sind als in den andern Reihen, schadet nichts, da bei $a = b$ hier x von a und b unabhängig ist, siehe oben.

der drei Modifikationen, auf gleiche Gasvolumina und gleiche Oberflächen reduziert 1 : 1·14 : 0·02. Natürlich kommt diesen Zahlen nur ein sehr angenäherter Wert zu, denn abgesehen von der Ungenauigkeit, mit der die Schätzung der Oberflächen der unregelmässigen Quarzstückchen verbunden ist, macht auch der Umstand, dass das Gesetz, nach dem in den drei Fällen die Reaktion verläuft, so ganz verschieden ist, einen exakten Vergleich unmöglich.

Ein Versuch, auf Grund des oben geschilderten Tatsachenmaterials eine Theorie dieser Katalyse zu konstruieren, erscheint aussichtslos. Insbesondere kann man sicherlich die zur Zeit viel diskutierte Frage, ob die gemessene Geschwindigkeit die einer chemischen Reaktion oder eines Diffusionsvorganges ist, im vorliegenden Falle nicht beantworten, wenngleich der recht grosse Temperaturkoeffizient und der Umstand, dass Kohlensäure keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausübt, eher für die erstere Annahme sprechen als für die zweite.

Als Hauptergebnis der Arbeit möchten wir daher die rein experimentelle Beobachtung bezeichnen, dass das Kohlenoxyd seiner eigenen Verbrennung an Quarzglas hemmend entgegenwirkt. Dass Kohlenoxyd in sehr vielen Fällen Katalysatoren gegenüber als „Gift" wirkt, ist ja eine längst bekannte Tatsache[1]), aber dass es diese Wirkung auch ausübt in einem Vorgang, bei dem es als reagierender Bestandteil selbst beteiligt ist, und dass diese Hemmung so stark ist, dass dadurch die Geschwindigkeit der Reaktion fast genau umgekehrt proportional der Konzentration desselben wird, das erscheint uns als ein einigermassen überraschendes Ergebnis unserer Beobachtungen. Dieser Fall einer negativen Autokatalyse ergibt sich aus den oben beschriebenen Versuchen mit unzweifelhafter Sicherheit, und wir glaubten ihn daher zur Kenntnis der Fachgenossen bringen zu sollen, wenn auch zu einer vollständigen Aufklärung desselben, besonders in theoretischer Hinsicht, noch eine erhebliche Vertiefung der Versuche nötig wäre.

[1]) Faraday, Ostwalds Klassiker **87**, 29. — Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 28 (1901), wo noch mehr Zitate.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, April 1905.

Über die mittlere Spannung von Elektroden unter der Wirkung von Wechselströmen.

Von

Philip George Gundry.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Einleitung. — II. Allgemeine theoretische Betrachtungen: A. Gleichstromeffekte. a. Typische Salze. Erster Effekt. Zweiter Effekt. Zusammenwirkung der beiden. b. Komplexe Salze. Erster Effekt. Zweiter Effekt. B. Oberflächenspannungseffekt. — III. Apparat und Versuchsanordnungen. — IV. Versuchsreihe: A. Gleichstromeffekt. Mit H_2SO_4-Lösung. Mit KJ-Lösung. Mit KCN-Lösung. Mit K_2S-Lösung. B. Oberflächenspannungseffekt. Mit H_2SO_4-Lösung. Mit KJ-Lösung. — Anhang: Versuche mit einer Pt-Elektrode. — Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Die Wirkung von Wechselströmen in der Elektrolyse ist in der neuesten Zeit sehr in den Vordergrund getreten wegen der vielfachen Anwendungen in der Praxis. Einerseits ist von grossem Interesse in der Chemie die Wirkung in der Darstellung verschiedener Substanzen, worüber die Arbeit von Le Blanc und Schick[1]) besonders zu erwähnen ist. In bezug auf andere Arbeiten sind auch die Untersuchungen von Ruer[2]) über die Auflösung von Platin durch Wechselstrom, worauf Margules[3]) zuerst hinwies, zu erwähnen.

Auch auf der physikalischen Seite hat die Entdeckung des „Elektrolytischen Kohärers" und seine Verwendbarkeit in der Praxis der drahtlosen Telegraphie die allgemeine Aufmerksamkeit auf dieses Gebiet gerichtet. Dieses Instrument wurde von Fessenden[4]) und von Schlömilch[5]) eingeführt. Der letztere machte die erste eingehende Untersuchung darüber. Das Prinzip gründet sich auf die beobachtete Tatsache, dass der Strom durch eine elektrolytische Zelle, worin eine äusserst kleine Platinspitze die Anode bildet, durch Reizen mit elek-

[1]) Diese Zeitschr. **46,** 213 (1903).
[2]) Diese Zeitschr. **44,** 81 (1903).
[3]) Wied. Ann. **65,** 629 (1898); **66,** 540 (1898).
[4]) Elektrotechn. Zeitschr. **24,** 586. 1015 (1903).
[5]) Elektrotechn. Zeitschr. **24,** 959 (1903).

trischen Wellen vielfach vergrössert wird. Gleichzeitig und unabhängig von diesen Beobachtern waren Nernst und v. Lerch[1]) auf dasselbe Prinzip gekommen und verwendeten eine solche Einrichtung mit Galvanometer oder Telephon als Nullinstrument in der Wheatstoneschen Brücke bei sehr hoher Wechselstromfrequenz.

Die Erklärung von Fessenden über diese Erscheinung durch eine Widerstandsverminderung wegen der durch Wechselstrom hervorgerufenen Erwärmung der die Spitze bedeckenden Elektrolytschicht erwies sich als unhaltbar, worauf besonders in der neulich erschienenen Arbeit von Rothmund und Lessing[2]) hingewiesen wird. Versuche mit Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure als Elektrolyten, die bei höhern Temperaturen einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen, ergaben einen Kohärer- und nicht einen Antikohärereffekt.

Reich[3]), der in der nicht oszillierenden Entladung eines Kondensators durch die Zelle einen Unterschied konstatierte, je nach der Richtung derselben, wurde zu einer Erklärung des Phänomens durch depolarisierende Wirkung geführt.

Eine erhebliche Erweiterung der Kenntnis der Tatsachen haben Rothmund und Lessing geschaffen. Diese Forscher zeigten erstens, dass der Effekt sogar in relativ grösserm Massstabe vorkommt, wenn die angelegte EMK geringer als die zur Zersetzung nötige war; zweitens zeigten sie, dass der Effekt hervortritt, wenn die Spitze eine Kathode war, obgleich die Stromvermehrung in diesem Falle nicht so gross war, als mit einer anodischen Polarisation der Spitze. Es wurde auch nachgewiesen, dass die EMK einiger elektrischen Säulen, in welchen eine aus verschiedenen Metallen hergestellte kleine Spitze die eine Elektrode bildet, durch elektrische Wellen geändert wurde.

Nach der theoretischen Seite haben wir bis jetzt keine befriedigende Erklärung. Der von Rothmund und Lessing beschriebenen Vorstellung der „Depolarisationswirkung" fehlt es nicht allein an Bestimmtheit — wie es ja auch die Vergleichung mit dem offenbar ganz verschiedenen Verhalten bei einer Aluminiumelektrode kaum einleuchtet —, sondern auch die auffallende Abhängigkeit von dem Polarisationszustand zeigt, dass dieser massgebend für eine treffende Erklärung sein muss.

Das Metall Quecksilber hat einen Vorzug vor Platin in einer einleitenden Untersuchung über Polarisationswirkung. Die Bedingungen

[1]) Gött. Nachr., Math.-phys. Klasse, Heft 2 (1904) und Drud. Ann. **15**, 836 (1904).

[2]) Drud. Ann. **15**, 193 (1904).

[3]) Phys. Zeitschr. **5**, 338 (1904).

bei Platinelektroden sind, wie vielfache Versuche über Polarisationskapazität deutlich zeigen, von einer ganz komplizierten Art. Nicht nur ist die Beschaffenheit einer Quecksilberelektrode vollkommen definiert und leicht in einem reinen Zustande herzustellen, sondern auch die durch Wechselstrom hervorgebrachten Veränderungen finden in einer Elektrolytschicht statt, nicht wie beim Platin im Metall, worüber wir noch wenig wissen. Die entstehenden Prozesse sind daher auch in diesem Falle bei weitem geklärter als bei irgend einem andern. Quecksilber bietet auch das einzige Beispiel, bei dem ein anderer Gesichtspunkt durch die Beschaffenheit der Elektrode in bezug auf die Oberflächenspannung erlangt werden kann.

Auf Anregung von Herrn Prof. Nernst habe ich die unten beschriebenen Untersuchungen ausgeführt, um bei diesem anschaulichern Falle das Verhalten einer polarisierbaren Elektrode mit Anwendung von Wechselströmen näher kennen zu lernen.

Die Versuche bestanden im wesentlichen darin, dass ein Wechselstrom von der Frequenz 80 — 5000 in der Sekunde durch einen Elektrolyten zwischen zwei *Hg*-Elektroden durchgeschickt wurde. Die eine Elektrode war sehr klein, die andere mehr wie tausendmal so gross, so dass sie im Verhältnis zur kleinern als unpolarisierbar betrachtet werden konnte.

Die beobachteten Effekte waren zweierlei:

1. Die durch den Wechselstrom erzeugte Gleichstromänderung, resp. EMK-Änderung.

2. Die gleichzeitige Veränderung der Oberflächenspannung.

Was das Verhalten der Oberflächenspannung mit Wechselstrom anbelangt, so ist die Arbeit von Burch[1]) zu erwähnen, wobei durch Photographie auf eine bewegte Platte die Bewegung des Kapillarmeniskus, die durch einen Wechselstrom entsteht, beobachtet und somit die Form von verschiedenen Telephonströmen hergestellt wurde.

Ich habe nur die Veränderung der mittlern Lage des Meniskus beobachtet, was der mittlern Oberflächenspannung entspricht.

Einige ähnliche Versuche sind von Brunhes[2]) gemacht worden, und zwar mit Wechselströmen von sehr langsamer Frequenz.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London **48**.

[2]) Compt. rend. **120**, 613 (1895).

II. Allgemeine theoretische Betrachtungen.

A. Gleichstromeffekte bei einer Quecksilberelektrode.

Wir nehmen an, dass die Polarisations-EMK in jedem Moment durch die Nernstsche Formel:

$$E = \frac{R\Theta}{n} \ln \frac{c_0}{c}$$

angegeben wird, wo R die Gaskonstante, Θ die absolute Temperatur, n die Valenz des Ions (hier gleich 1) ist. c_0 ist die Ionenkonzentration in der Nähe der grossen Elektrode, c ist die Ionenkonzentration in der Nähe der kleinen Elektrode.

Bekanntlich[1]) ist:

$$\frac{R\Theta}{n} = 0{\cdot}861 \,.\, 10^{-4} \,.\, \Theta = 0{\cdot}0244 \text{ Volt bei } 10^0.$$

c_1 bleibt praktisch konstant wegen der grossen Ausdehnung der Elektrode, c ändert sich mit der Zeit, und die beobachteten Effekte hängen von dem Mittelwert von E ab.

a. Erster Fall: Typische Salze.

Wir wollen annehmen, dass der Elektrolyt aus Schwefelsäure besteht, zu welcher ein Zusatz von Merkurosulfat gegeben wird.

Es entstehen nun zwei verschiedene Effekte durch den Wechselstrom:

1. Eine scheinbare Verdünnung der *Hg*-Ionenkonzentration in der Nähe der kleinen Elektrode, die durch die Asymmetrie der Polarisationsänderungen entsteht.

2. Eine wirkliche Vergrösserung der Ionenkonzentration, die durch die Asymmetrie des Wechselstroms entsteht.

1. Die scheinbare Verdünnung. Wir nehmen zunächst an, dass ein rein sinusförmiger Wechselstrom zwischen der kleinen Elektrode und dem Elektrolyten fliesst, und weiter, dass die ganze Stromführung durch *Hg*-Ionen besorgt wird. Die *Hg*-Ionenkonzentration in der Nähe der Elektrode ändert sich periodisch um einen Mittelwert c.

Sei die Konzentration in irgend einem Moment $c + j \sin mt$, so ist eine Polarisation-EMK in diesem Moment vorhanden:

$$E = \frac{R\Theta}{n} \ln \frac{c_0}{c + j \sin mt}$$

in der Richtung, die einer kathodischen Polarisation entspricht. Ohne Wechselstrom ist die EMK $= \frac{R\Theta}{n} \ln \frac{c_0}{c}$.

[1]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., Seite 701.

Die EMK in dieser Richtung wird vergrössert, resp. verkleinert, je nachdem $j \sin mt$ negativ oder positiv ist. Es folgt aber aus der Asymmetrie der logarithmischen Funktion, dass die Vergrösserung, wenn $j \sin mt$ negativ ist, eine viel grössere Wirkung auf die Polarisation hat, als die Verminderung, wenn $j \sin mt$ denselben positiven Wert besitzt. Natürlich fällt diese Asymmetrie weg, wenn $j \sin mt$ so klein im Verhältnis zu c ist, dass nur das erste Glied in der Reihenentwicklung von dem Logarithmus behalten werden darf. Sobald aber der sogenannte Initialkapazitätszustand überschritten wird, tritt diese Asymmetrie ein, und zwar um so deutlicher, je kleiner c ist. Daher kommt es, dass die mittlere Veränderung der EMK, wovon der beobachtete Gleichstrom abhängt, keineswegs Null ist, sondern es wird ein Gleichstrom erzeugt, der in der Richtung von der kleinen bis zur grössern Elektrode in dem Elektrolyten fliesst.

Also bringt die Asymmetrie einen Effekt hervor, welcher einer Verdünnung des Salzes in der Nähe der kleinern Elektrode gleichwertig ist, wenn auch die mittlere Konzentration in Wirklichkeit ungeändert bleibt.

Physikalisch gesprochen entsteht dieser Effekt, weil eine Konzentrationsverminderung von einem kleinen Initialwert eine erheblich grössere EMK-Veränderung verursacht, als die gleiche Konzentrationsvergrösserung.

Wollten wir uns diese Wirkung durch ein mechanisches Modell[1]) veranschaulichen, so müssten wir einen Kondensator bauen, dessen Kapazität beim Hindurchgehen der einen Wechselstromkomponente regelmässig, z. B. durch Bewegung der Platte, verkleinert wird (kathodische Komponente), beim Hindurchgehen der andern ungeändert bleibt, resp. nur wenig vergrössert wird, das Ganze entsprechend dem Logarithmusgesetz; hier würden wir auch Gleichstrom bekommen.

Es ist wahrscheinlich, worauf unten näher hingewiesen wird, dass der mittlere Wert der Konzentration durch die Wirkung von Wechselstrom etwas steigt. Doch auch in diesem Falle tritt diese scheinbare Verdünnung ein, und eine Vermehrung der mittlern *Hg*-Ionenkonzentration dürfte mit einem Gleichstrom in der Richtung, die einer Verdünnung entspricht, begleitet werden.

Sobald der Wechselstrom zu fliessen aufhört, existiert diese EMK, die durch die Asymmetrie entsteht, nicht mehr. Daher ist keine Nachwirkung zu erwarten.

---

[1]) Diesen Begriff verdanke ich Herrn Dr. Krüger.

Nähere Berechnung der Grösse dieses Effektes. Ich nehme an, dass ein Wechselstrom $i_0 \sin mt$ durch den Elektrolyten fliesst, wo die positive Richtung von der grossen zur kleinen Elektrode in dem Elektrolyten läuft.

Sei c_0 die *Hg*-Ionenkonzentration in der Nähe der grossen Elektrode, c dieselbe in der Nähe der kleinen Elektrode. c ändert sich erstens durch Diffusion, zweitens durch die Ionenmenge, die durch den Wechselstrom hinein-, resp. herausgebracht wird.

Ich wende nun das Verfahren von Warburg[1]) an.

Für die Diffusion gilt die Gleichung:

$$\frac{dc}{dt} = \varkappa \frac{d^2c}{dz^2}, \tag{1}$$

wo z senkrecht auf der kleinen Elektrode in die Lösung hinein gerechnet wird, und $\varkappa$ die Diffusionsgeschwindigkeit bedeutet.

Die Gleichstromstärke war in den meisten Fällen bei meinen Messungen $^1/_{100} - {}^1/_{1000}$ der Wechselstromstärke. Daher sind auch die durch den Gleichstrom hervorgebrachten Konzentrationsänderungen zu vernachlässigen.

Es wurden $\frac{i_0 \sin mt}{q\varepsilon}$ g-Ionen pro Zeiteinheit aus der Lösung durch den Wechselstrom entfernt, wo q die Elektrodengrösse, und ε die Ladung eines g-Ions bedeutet.

Nun ist die Ionenmenge, die pro Zeiteinheit aus der Lösung durch den Strom entfernt wird, gleich der Menge, die in derselben Zeit durch Diffusion geliefert wird

$$\text{Also, wo:} \qquad z = 0, \qquad \frac{i_0}{q\varepsilon} \sin mt = \left(\frac{dc}{dz}\right)_{z=0}. \tag{2}$$

$$\text{Schliesslich, wo:} \qquad z = \infty, \qquad c = c_0. \tag{3}$$

Die Lösung der Gleichungen (1), (2), (3) ist:

$$c = c_0 + Be^{-z/\zeta} \cos\left(mt - \frac{z}{\zeta} + \varphi\right),$$

wo: $$\zeta = \sqrt{\frac{2\varkappa}{m}}, \qquad \varphi = \frac{\pi}{4}, \qquad B = \frac{\zeta i_0}{2q\varepsilon\varkappa \sin\varphi} = \frac{i_0}{q\varepsilon\sqrt{\varkappa m}}.$$

Wo $z = 0$ ist:
$$c = c_0 + B\cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right). \tag{4}$$

Ich habe hier die Doppelschichtenbildung vernachlässigt; ihr Einfluss in diesem Falle ist äusserst gering[2]).

[1]) Wied. Ann. **67, 493** (1899).

[2]) Vergl. Krüger, Diese Zeitschr. **45, 1** (1903).

Die Polarisation $p = \frac{R\Theta}{n} \ln \frac{c}{c_0}$

$$= \frac{R\Theta}{n} \ln\left(1 + \frac{c - c_0}{c_0}\right)$$

$$= \lambda \left\{ \frac{c - c_0}{c_0} - \frac{1}{2}\left(\frac{c - c_0}{c^0}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{c - c_0}{c_0}\right)^3 - \ldots \right\}, \quad (5)$$

wo: $\lambda = \frac{R\Theta}{n} = 0{\cdot}0244$ Volt,

$\frac{c - c_0}{c_0}$ ist immer < 1.

Der beobachtete Gleichstrom entspricht einer *EMK*, die dem mittlern Wert von p gleich ist.

Wenn W der Gesamtwiderstand heisst, so ist der beobachtete Gleichstrom:

$$I = \frac{1}{W \frac{2\pi}{m}} \int_0^{\frac{2\pi}{m}} p\,dt.$$

Aus (4), (5) ersieht man:

$$p = \lambda \left\{ \frac{B}{c_0} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{B}{c_0}\right)^2 \cos^2\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{B}{c_0}\right)^3 \cos^3\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) - \ldots \right\}.$$

$$I = \frac{\lambda}{W \cdot \frac{2\pi}{m}} \int_0^{\frac{2\pi}{m}} dt \left\{ \frac{B}{c_0} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{B}{c_0}\right)^2 \cos^2\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) + \ldots \right\}. \quad (6)$$

Der Mittelwert von den ungeraden Potenzen der Cosinusfunktion ist Null. Nur die geraden Potenzen haben einen Wert, der von Null verschieden ist:

$$\int_0^{\frac{2\pi}{m}} \cos^{2p+1}\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) dt = 0 \qquad (p = \text{eine ganze Zahl}).$$

$$\int_0^{\frac{2\pi}{m}} \cos^{2p}\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) dt = \frac{1}{2^{2p}} \cdot \frac{2p \,.\, (2p-1) \ldots (p+1)}{1 \,.\, 2 \ldots p} \cdot \frac{2\pi}{m}.$$

Also ist:

$$I = \frac{\lambda}{W} \left\{ -\frac{1}{2}\left(\frac{B}{c_0}\right)^2 \frac{1}{2^2} \cdot \frac{2}{1} - \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{B}{c_0}\right)^4 \cdot \frac{1}{2^4} \cdot \frac{4.3}{1.2} - \frac{1}{6}\left(\frac{B}{c_0}\right)^6 \frac{1}{2^6} \cdot \frac{6.5.4}{1.2.3} - \ldots \right\} \cdot (7)$$

Diese Reihe ist konvergent, wenn $\frac{B}{c_0} < 1$. Diese Bedingung wird immer befriedigt, da $\frac{B}{c_0} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) = \frac{c - c_0}{c_0} < 1$.

Indem wir nun $\left(\frac{c-c_0}{c_0}\right)^4$ und höhere Potenzen vernachlässigen, ist:

$$I = -\frac{\lambda B^2}{4 W . c_0^2} = -\frac{\lambda}{4 W} \frac{i_0^2}{q^2 \varepsilon^2 \varkappa m c_0^2} = -\frac{\lambda}{8 \pi W q^2 \varepsilon^2 \varkappa c_0^2} \frac{i_0^2}{N},$$

wo: $$N = \frac{m}{2\pi} = \text{die Frequenz.}$$

Daher ist: $$\frac{NI}{i_0^2} = \text{konst.} \qquad (8)$$

Der Gleichstrom fliesst also von der kleinen Elektrode zur grossen Elektrode in dem Elektrolyten und ist dem Quadrat der Wechselstromstärke direkt und der Schwingungszahl umgekehrt proportional.

Man ersieht, dass der Gleichstrom um so grösser ist, je kleiner die vorhandene Konzentration c_0.

2. Der Effekt der Asymmetrie des Wechselstromes und der damit verbundenen wirklichen Vergrösserung der Ionenkonzentration. Es wird oben vorausgesetzt, dass der Wechselstrom ganz symmetrisch verläuft, was jedoch nicht notwendig der Fall ist. Nur geringe Menge *Hg*-Ionen sind vorhanden, wenn auch die Lösung mit Merkurosulfat gesättigt ist; noch weniger aber, wenn die Konzentration z. B. durch kathodische Gleichstrompolarisation vermindert wird. Die Nachlieferung der *Hg*-Ionen durch Diffusion findet nicht rasch genug statt, um die ganze Stromführung zu besorgen. Der Stromstoss in der Richtung vom Elektrolyten zur Elektrode wird teilweise durch Wasserstoffionen überführt. Der ausgeschiedene Wasserstoff diffundiert mit der Zeit weg, und daher kommen in dem entgegengesetzten Stosse mehr *Hg*-Ionen in die Lösung hinein, als vorher aus derselben entfernt wurden. Eine Begrenzung dieser Ionenanhäufung wird natürlich durch die gleichzeitige Diffusion der Ionen ins Innere des Elektrolyten erreicht.

Es entsteht aus dieser asymmetrischen Stromwirkung eine Vergrösserung der mittlern *Hg*-Ionenkonzentration, die sich in der Nähe der kleinen Elektrode befindet.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen diesem Effekte und dem früher besprochenen besteht darin, dass hier eine starke Nachwirkung zu erwarten ist. Sobald der Wechselstrom zu fliessen aufhört, nimmt die entstehende E M K nur allmählich ab, wenn der Stromkreis durch einen sehr grossen Widerstand geschlossen wird.

Die gegenseitige Wirkung der beiden Effekte. In dem beschriebenen Falle müssen diese beiden Effekte im entgegengesetzten Sinne

nebeneinander wirken. Der erste Effekt, der sich als präziser vorstellen lässt, und in jeder Hinsicht definierter ist, wird hier durch den zweiten völlig verdeckt. Die Unterscheidung der beiden Effekte lässt sich nicht durchführen.

Immerhin ist es möglich, die relative Bedeutung der beiden Effekte bei verschiedener *Hg*-Ionenkonzentration, bzw. Gleichstrompolarisation zu vergleichen. Die beiden Effekte steigen mit zunehmender Verdünnung, nicht aber in demselben Masse. Der zweite Effekt steigt rascher als der erste. Je verdünnter die *Hg*-Lösung, desto mehr nehmen Wasserstoffionen an der Stromführung teil, und desto grösser ist die entstehende Konzentrationsvermehrung, die den zweiten Effekt hervorbringt. Anderseits hat die Entfernung von Wasserstoffionen aus der Lösung keinen Einfluss auf die Hervorbringung des ersten Effektes, welcher also bei grosser Verdünnung mit zunehmender kathodischer Gleichstrompolarisation langsamer als der zweite Effekt steigt.

Eine kleine kathodische Gleichstrompolarisation genügt, damit die beiden Effekte sich gerade neutralisieren. Bei grösserer Ionenkonzentration, resp. kleinerer kathodischer Gleichstrompolarisation überwiegt der erste Effekt. Bei niedriger Konzentration, resp. grösserer kathodischer Gleichstrompolarisation überwiegt der zweite.

Diese Gleichstrompolarisation, bei welcher die beiden Effekte sich neutralisieren, habe ich den Nullpunkt genannt.

b. Zweiter Fall: Komplexe Salze.

Die Umstände bei komplexen Salzen sind ganz anders wie bei typischen Salzen, erstens dadurch, dass *Hg*-Ionen in sehr kleiner Menge wegen der geringen Dissociation vorhanden sind, und zweitens dadurch, dass die Lieferung, resp. die Fortschaffung der Ionen, ist einmal das Gleichgewicht zwischen dem dissociierten und dem undissociierten Teil zerstört, mit Reaktionsgeschwindigkeit stattfindet, welche ungeheuer gross im Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit ist.

Die Kenntnis der Polarisationserscheinungen bei komplexen Salzen ist der sehr umfassenden Arbeit von F. Krüger[1]) über Polarisationskapazität zu verdanken. Eine Unterscheidung zwischen drei verschiedenen Fällen wird in dieser Arbeit konstatiert.

(1). Die Konzentration des Salzes ist sehr gering. In diesem Falle kommt lediglich die Doppelschichtkapazität in Betracht. Ein Einfluss weder der Diffusion, noch der Dissociationsgeschwindigkeit ist merkbar.

[1]) Diese Zeitschr. 45, 1 (1903).

(2). Bei Lösungen von mittlerer Konzentration. Mit zunehmender Konzentration kommen die Diffusion und die Dissociationsgeschwindigkeit mehr und mehr in Betracht, und zwar ist zunächst der Einfluss der Diffusion (besonders des undissociierten Bestandteils) von der grössern Bedeutung.

(3). Der Grenzfall, wo die Konzentration des Salzes sehr stark ist. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich, so würde die Elektrode ganz unpolarisierbar sein. Die Geschwindigkeit ist aber nicht unendlich; wahrscheinlich ist sie nicht sehr gross im Verhältnis zur Frequenz der Wechselstromschwingungen von 1000 bis 5000 pro Sekunde anzunehmen. In der zitierten Schrift erwähnt der Verfasser einige schon früher beobachtete Tatsachen, die der Voraussetzung einer unendlich grossen Geschwindigkeit widersprechen, und teilt Messungen der Polarisationskapazität mit, die diesen drei Grenzfällen, resp. dem Zwischengebiet zu (2) und (3) entsprechen.

Diese drei Fälle sind charakterisiert dadurch, dass die Polarisationskapazität bei dem ersten unabhängig von der Schwingungszeit, bei dem zweiten $\frac{1}{\sqrt{N}}$, und bei dem dritten $\frac{1}{N}$ proportional ist, wo N die Wechselstromfrequenz bedeutet.

Wirkung des ersten Effektes bei komplexen Salzen. In bezug auf die hier besprochenen Effekte kann man den ersten Grenzfall in der Klassifizierung von Krüger ohne weiters beiseite lassen. Die Wirkung entspricht genau derjenigen bei einem typischen Salze von sehr verminderter Ionenkonzentration.

Auch in dem Falle der zweiten Stufe ist nur insoweit ein Unterschied von dem bei typischen Salzen vorhanden, dass hier nicht die Diffusion der *Hg*-Ionen, sondern die des undissociierten Bestandteils die Hauptrolle spielt. Die Polarisation hängt von der Konzentration des undissociierten Bestandteils ab, indem die *Hg*-Ionenkonzentration immer durch jene Konzentration nach dem Massenwirkungsgesetz bedingt wird.

Es folgt daraus, dass das hergeleitete Resultat $\frac{NI}{i_0^2} = \text{konst.}$ auch in diesem Falle gilt. Die Konstante aber ist anders, da die Diffusionsgeschwindigkeit die des undissociierten Bestandteils ist, und weiter ein Faktor, der von der Konstitution der komplexen Substanz abhängt, eingeführt werden muss.

Da die Endlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit keine wesentliche Bedeutung hat, wo die Diffusion die Hauptrolle spielt, so dürfen wir hier

annehmen, dass die Ionen, die in die Lösung hineinkommen, praktisch momentan in die Form des undissociierten Bestandteils übergehen, und dass eben so schnell bei dem entgegengesetzten Stromstoss die Ionen geliefert werden können.

Nehmen wir also hier an, dass die Reaktion:

$$x\,Hg^{\cdot} + y\,A' \rightleftarrows Hg_x\,A_y,$$

worin A' das Anion repräsentiert, und $Hg_x\,A_y$ die chemische Formel der komplexen Substanz ist, mit unendlich grosser Geschwindigkeit stattfindet, dass also stets das entsprechende Gleichgewicht herrscht.

Sei nun:

c die Hg-Ionenkonzentration in der Nähe der kleinen Elektrode,

c_0 dieselbe in der Nähe der grossen Elektrode,

r, r_0 die entsprechenden Konzentrationen der undissociierten Substanz, so ist:

$$r = \sigma c^x; \qquad r_0 = \sigma c_0^x,$$

wo σ eine grosse Konstante ist. Die Anionenkonzentration dürfen wir als konstant betrachten, da das Vorhandensein eines indifferenten Elektrolyten mit demselben Anion vorausgesetzt wird.

Die Gleichungen (1), (2), (3) von Seite 182 werden:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \varkappa \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}, \tag{1}^1$$

$$z = 0. \qquad \frac{i_0 \sin mt}{x} = q\varepsilon\varkappa \frac{\partial v}{\partial z}, \tag{2}^1$$

$$z = \infty, \qquad v = v_0. \tag{3}^1$$

Die Gleichung $(2)^1$ entsteht dadurch, dass praktisch jedes Ion, das in die Lösung kommt, verschwindet, und x solche Ionen einem komplexen Molekül entsprechen.

Ganz ähnlich, wie vorher, ist:

$$v = v_0 + B^1 e^{-z/\zeta} \cos\left(mt - \frac{z}{\zeta} + \varphi\right),$$

wo: $\zeta = \sqrt{\frac{2\varkappa}{m}}, \qquad \varphi = \frac{\pi}{4}, \qquad B^1 = \frac{i_0}{q\varepsilon x\sqrt{\varkappa m}};$

ferner: Polarisation

$$p = \frac{R\Theta}{n} \ln \frac{c}{c_0}$$

$$= \frac{R\Theta}{nx} \ln \frac{v}{v_0}$$

$$= \frac{\lambda}{x} \ln\left(1 + \frac{B^1}{v_0} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right)\right),$$

wo: $$\lambda = \frac{R\Theta}{n}.$$

$$p = \frac{\lambda}{x}\left\{\frac{B^1}{r_0}\cos\left(mt+\frac{\pi}{4}\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{B^1}{r_0}\right)^2\cos^2\left(mt+\frac{\pi}{4}\right)-\ldots\right\}.$$

Der Gleichstrom I in der Richtung von der grossen bis zur kleinern Elektrode:

$$I = \frac{1}{TW}\int_0^{\frac{2\pi}{m}} p\,dt$$

$$= \frac{\lambda}{Wx}\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{B^1}{r_0}\right)^2\frac{1}{2^2}\cdot\frac{2}{1}\cdot-\frac{1}{4}\left(\frac{B^1}{r_0}\right)^4\cdot\frac{1}{2^4}\cdot\frac{4.3}{1.2}-\ldots\right\}, \quad (9)$$

$$I = -\frac{\lambda B_1^2}{4W.r_0^2x},$$

indem wir:

$$\left(\frac{B^1}{r_0}\right)^4.$$

und höhere Potenzen vernachlässigen;

$$I = -\frac{\lambda i_0^2}{4W.r_0^2q^2\varepsilon^2x^3\varkappa m} = -\frac{\lambda}{8\pi Wq^2\varepsilon^2x^3\varkappa r_0^2}\cdot\frac{i_0^2}{N}.$$

Daher ist: $$\frac{IN}{i_0^2} = -\frac{\lambda}{8\pi Wq^2\varepsilon^2x^3\varkappa r_0^2} = \text{konst.} \quad (10)$$

Der Effekt ist also um so grösser, je kleiner die Konzentration der komplexen Substanz ist.

Bei dem dritten Falle aber ist ein wesentlicher Unterschied zu bemerken. Wenn die Konzentration des Merkurosalzes sehr gross ist, so sind die durch den Wechselstrom hervorgebrachten Konzentrationsänderungen des Salzes ganz zu vernachlässigen. Diffusion spielt daher keine Rolle. Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit unendlich, so würde kein Effekt, wie überhaupt keine Polarisation möglich sein. Wie schon gesagt, ist dies nicht der Fall. Es treten also wohl Konzentrationsänderungen der Ionen, aber nicht der grossen Masse des undissociierten Bestandteils auf.

Nach dem Verfahren von Krüger[1]) betrachten wir den Fall, wo ein Merkurosalz HgA in kleiner Menge nach der Gleichung:

$$HgA \rightleftarrows Hg^{\cdot} + A'$$

sich dissociiert.

Wenn nun c die Konzentration der Hg-Ionen und c' die des undissociierten Bestandteils ist, so ist bekanntlich:

---

[1]) Loc. cit.

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^2 - k_2 c', \qquad (11)$$

wo $k_1 k_2$ die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten.

Wir nehmen weiter eine äusserst geringe Dicke δx des Elektrolyten an, in welcher die Polarisationserscheinungen sich abspielen.

Also in jedem Moment muss die durch den Wechselstrom eingeführte Menge Hg-Ionen der infolge der Reaktion (11) verschwindenden gleich sein.

Aus diesen Betrachtungen leitet Krüger die Formel für die Polarisation:

$$p = \frac{R\Theta}{2n} \ln\left(1 + \frac{i_0}{\varepsilon q . \delta x . k_1 c_0^2} \sin mt\right)$$

ab, wo $i_0 \sin mt$ die Wechselstromstärke, q die Elektrodengrösse, ε die mit einem g-Ion verbundene Elektrizitätsmenge, c_0 die in der Nähe der grössern Elektrode sich befindende Hg-Ionenkonzentration bezeichnet.

Die Asymmetrie der logarithmischen Funktion gibt wiederum einen Mittelwert des hervorgebrachten Gleichstromes:

$$I = -\frac{R\Theta}{2nW}\left\{\frac{1}{2}K^2 \cdot \frac{1}{2^2} \cdot \frac{2}{1} + \frac{1}{4}K^4 \frac{1}{2^4} \cdot \frac{4.3}{1.2} + \frac{1}{6}K^6 \frac{1}{2^6} \cdot \frac{6.5.4}{1.2.3} + \cdots\right\},$$

wo: $K = \dfrac{i_0}{\varepsilon q . \delta x . k_1 c_0^2}$. Die Reihe ist konvergent, da $K < 1$ ist.

Bei Anwendung kleiner Wechselstromstärken dürfen $K^4 K^6$ usw. vernachlässigt werden.

$$\frac{I}{i_0^2} = -\frac{R\Theta}{8nW}\left(\frac{1}{\varepsilon q \delta x k_1 c_0^2}\right)^2.$$

Der hervorgebrachte Gleichstrom ist also von der Schwingungszahl unabhängig.

Es fragt sich aber, ob nicht auch bei ziemlich grosser Konzentration die Diffusion die Hauptrolle in der asymmetrischen Wirkung spielt. Es tritt allerdings, wie Messungen der Polarisationskapazität zeigen, eine geringe Änderung der Ionenkonzentration infolge endlicher Reaktionsgeschwindigkeit ein, allein die hierdurch bedingte Polarisation ist bei der doch ausserordentlich grossen Dissociationsgeschwindigkeit der Komplexsalze zu klein, um zu asymmetrischen Gliedern, resp. zu einem Gleichstromeffekt zu führen; der Logarithmus ist hier immer durch das erste Glied der Reihe darstellbar. Bevor bei wachsender Wechselstromstärke die Polarisation infolge der Reaktionsgeschwindigkeit so gross wird, dass weitere Glieder der Reihe in Betracht kommen und zu Asymmetrie führen, treten auch Änderungen der Gesamtkonzentration

auf, die alsdann ausschlaggebend für das Polarisationsgesetz werden, welches dann durch Diffusion bedingt ist.

Die Wirkung der beiden Effekte bei komplexen Salzen. Der zweite Effekt der wirklichen Konzentrationsvermehrung ist hier weit unwirksamer als in der Lösung der typischen Salze, da eine Vergrösserung der Salzkonzentration hier weit weniger ausmacht. Dabei ist hier der Diffusionseffekt weit reiner und viel weniger verringert durch den zweiten zu beobachten.

Vorhandensein einer Basis. Es ist ein Unterschied zu bemerken, je nachdem der Elektrolyt sauer oder basisch ist. Das Vorhandensein einer Basis drängt die Dissociation des Wassers zurück, und dabei ist die Menge Wasserstoffionen, welche in der Lösung vorhanden sind, äusserst klein. Also die Abscheidung des Wasserstoffs, die den zweiten Effekt bedingt, findet nicht statt. Unter diesen Umständen ist es zu erwarten, dass der zweite Effekt ganz und gar unterbleibt. Einen solchen Fall hat man bei Cyankalium, welches bekanntlich durch hydrolytische Spaltung alkalisch reagiert[1]).

B. Oberflächenspannungseffekte.

Gleichzeitig mit der Veränderung der Ionenkonzentration, resp. Polarisations-EMK tritt eine Veränderung der Kapillarspannung hervor. Nehmen wir der Einfachheit halber an, dass die Lippmannsche Kurve wie eine Parabel verläuft, so lässt sich ausrechnen, wie die mittlere Oberflächenspannung sich ändert, wenn die Polarisations-EMK periodisch oszilliert.

Es sei γ die Oberflächenspannung, die einer EMK E entspricht. γ_0 die maximale Oberflächenspannung, die einer EMK E_0 entspricht.

Die Kurvengleichung lautet:

$$(E - E_0)^2 = k(\gamma_0 - \gamma),$$

wo k die Konstante der Parabel ist.

Wir nehmen an, dass die EMK um einen Mittelwert E_1, oszilliert, und dass γ_1 die entsprechende Oberflächenspannung bedeutet.

Sei nun: $$E = E_1 + e \sin mt,$$

so ist: $$(E_1 - E_0 + e \sin mt)^2 = k(\gamma_0 - \gamma),$$

[1]) Ich habe bei Cyankaliumlösung (vergl. unten) gefunden, dass der erste Effekt viel stärker wie bei Schwefelsäure hervortritt. Die Erklärung dafür, und zwar, dass hier die Lösung alkalisch ist, und der zweite verdeckende Effekt unterbleibt, verdanke ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Nernst.

oder:
$$\gamma = \gamma_0 - \frac{(E_1 - E_0 + e\sin mt)^2}{k}$$
$$= \gamma_0 - \frac{(E_1 - E_0)^2}{k} - 2(E_1 - E_0)\frac{e}{k}\sin mt - \frac{e^2}{k}\sin^2 mt.$$

Der Mittelwert von γ ist:

$$\frac{m}{2\pi}\int_0^{\frac{2\pi}{m}} \gamma\, dt = \gamma_0 - \frac{(E_1 - E_0)^2}{k} - \frac{e^2}{2k}.$$

Nun ist aber:
$$\gamma_0 - \frac{(E_1 - E_0)^2}{k} = \gamma_1.$$

Daher ist der Mittelwert von $\gamma = \gamma_1 - \frac{e^2}{2k}$, d. h. es sinkt bei irgend einer periodischen Schwankung um $\pm e$ in der Polarisations-EMK die mittlere Oberflächenspannung um denselben Betrag, unabhängig von der mittlern Polarisation.

In irgend einem speziellen Falle müsste man sowohl die genaue Form der Lippmannschen Kurve als die periodische EMK-Schwankung bedenken, was viele Schwierigkeiten bietet.

Ich war leider vorläufig nicht imstande, auf diese Theorie näher einzugehen, und muss mich mit dem Anführen der Resultate einiger Untersuchungen begnügen.

III. Apparat und Versuchsanordnungen.

Für die Erzeugung des Wechselstroms verwendete ich teils den Sinusinduktor von Kohlrausch, teils die Dolezalekschе Wechselstrommaschine, konstruiert von Siemens & Halske. Bei dem erstgenannten bringt bekanntlich die Umdrehung eines Magneten, der die Form einer kleinen Rolle hat, im Innern einer Spule sehr rein sinusförmige Wechselströme hervor. Durch Anwendung von verschiedenen Gewichten, um das Uhrwerk zu treiben, konnte ich mit dieser Maschine Wechselströme von Frequenzen zwischen 80 und 120 in der Sekunde herstellen.

Mit der Dolezalekschen Maschine konnte ich Wechselströme bis zu einer Frequenz 5000 (10000 Polwechseln) pro Sekunde bekommen.

Für die Wechselstrommessungen verwendete ich ein Elektrodynamometer des Typus von Kohlrausch, welches einen Doppelausschlag von 1 mm gab, wenn es mit Fernrohr bei einer Entfernung von 1 m abgelesen wurde, und ein Strom $0{\cdot}72 . 10^{-4}$ Amp. hindurchfliesst. Für Wechselströme, die zu klein waren, um direkt gemessen werden zu können, habe ich die EMK der Maschine mit Anwendung eines mess-

baren Stroms und Abzweigen bestimmt und den Strom in dem betreffenden Falle aus dem vorhandenen Widerstand berechnet. Das Instrument hat einen Widerstand von 112 Ohm.

Die Gleichstrommessungen wurden teilweise mit einem „Dosengalvanometer" von Keyser und Schmidt (Widerstand 110 Ω, Empfindlichkeit, 1 Teilstrich für $5{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ Amp.) gemacht. Für die meisten Beobachtungen aber verwendete ich ein Spiegelgalvanometer des D'Arsonvalschen Typus, welches einen Doppelausschlag von 1 mm für $4{\cdot}32 \cdot 10^{-9}$ Amp. ergab. Das Galvanometer hatte einen Widerstand von 231·6 Ohm.

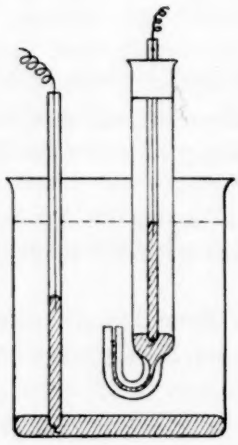


Fig. 1.

Der Elektrolyt befand sich in einem kleinen Becherglas. Eine Quecksilberschicht, die den Boden desselben deckte, bildete die grosse Elektrode. Die elektrische Verbindung mit dem Quecksilber wurde durch einen in Glas geschmolzenen Platindraht nach dem gewöhnlichen Verfahren hergestellt.

In der Lösung befand sich das Kapillarrohr, dessen Gestalt die Fig. 1 darstellt.

Der kleine Schenkel, ungefähr 3 cm lang, hat einen innern Durchmesser von 2·14 mm. Der weitere Schenkel hat etwa $1^1/_2$ cm Durchmesser. Der Quecksilbermeniskus war 2—3 mm vom offenen Ende des Rohres entfernt.

Die Höhe des Meniskus wurde mit einem Kathetometer bestimmt, dessen Skala mit Nonius $^1/_{10}$ mm direkt und $^1/_{50}$ mm durch Schätzen abzulesen erlaubt.

In einigen Versuchen wurde die EMK zwischen den Elektroden direkt mit einem Elektrometer bestimmt. Das Instrument war ein Dolezalekscher Quadrantelektrometer[1]). Die Empfindlichkeit desselben war eine solche, dass 1 mm Doppelausschlag 0·0043 Volt entspricht.

Die Einrichtung wird durch Fig. 2 dargestellt: M die Wechselstrommaschine; E Elektrodynamometer; AB die Lösung; A die kleine Elektrode; B die grosse Elektrode; G Galvanometer; W Hoher Widerstand; RS Widerstände, und e eine Batterie, womit eine EMK $\frac{R}{R+S}e$ eingeschaltet werden konnte. $R+S$ war immer 10000 Ω; F Quadrantelektrometer; CD war ein Widerstandskasten, der 11000 Ohm beträgt. Der Teil CK konnte 100, 200 usw. bis 1000 Ω oder 1000, 2000 usw.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Dez. 1901.

bis 11000 Ohm sein. Damit konnte ich einen berechenbaren Bruchteil der EMK der Maschine verwenden.

L ist ein Schlüssel, womit der Wechselstrom ausgeschaltet werden konnte, ohne dass die Maschine Halt macht.

Sämtliche verwendete Widerstände waren ohne Selbstinduktion.

Bei schnellerer Frequenz hatte W immer einen sehr grossen Wert (in den meisten Fällen 100000 Ohm), damit die effektive Vergrösserung des Widerstands des Galvanometers und des Elektrodynamometers durch Selbstinduktion im Verhältnis zum Gesamtwiderstand vernachlässigt werden konnte.

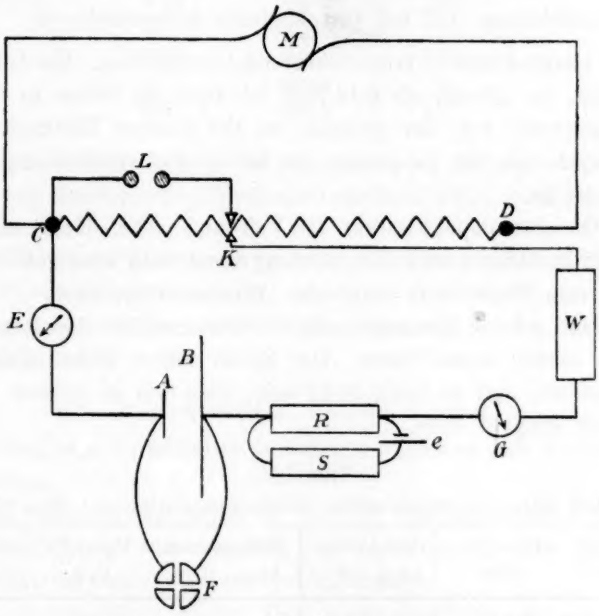


Fig. 2.

IV. Versuchsreihe.

A. Messung des Gleichstromeffektes.

1. H_2SO_4-Lösung; gesättigt mit Hg_2SO_4, 1 Vol. Säure in 10 Vol. Wasser.

Ohne Gleichstrompolarisation. Als ich den Wechselstrom einschaltete, ohne dass Gleichstrompolarisation vorhanden war, floss ein Gleichstrom in der Richtung von der kleinern bis zur grössern Elektrode in dem Elektrolyten. Die Galvanometernadel aber blieb nicht

stehen, sondern bewegte sich sehr schnell wieder zu der Nullstelle zurück.

Nach Ausschaltung des Wechselstroms bewegte sich die Nadel in der andern Richtung und kam wieder bei Null zum Stillstehen. Ich konnte keine genauen Messungen eines permanenten Effektes machen.

Mit Anwendung von nur geringer Wechselstromstärke fielen Kristalle des Merkurosalzes aus.

Der Nullpunkt. Diesen Punkt fand ich ungefähr bei 0·14 Volt kathodischer Gleichstrompolarisation. Die Lage desselben änderte sich bei verschiedenen Versuchen um mehrere Hundertstel Volt. Auch eine kleine Veränderung tritt bei verschiedener Stromstärke ein.

Bei kathodischer Gleichstrompolarisation. Bei Gleichstrompolarisation, die grösser als 0·14 Volt ist, floss ein Strom in dem Sinne (im Elektrolyten) von der grossen bis zur kleinen Elektrode, und der Strom zeigte sich um so grösser, je höher die Gleichstrompolarisation (kathodisch) ist.

Bei Gleichstrompolarisation, 0·5 Volt und mehr, durfte nur geringe Wechselstromstärke verwendet werden; sonst fand eine reichliche Entwicklung von Wasserstoff durch den Wechselstrom statt.

Ich fand genaue Messungen der Gleichstromstärke bei dieser Lösung besonders schwer auszuführen. Der Strom schien immer sich langsam zu vermindern, und es kann wohl sein, dass ich in keinem Falle den Endzustand erreicht habe.

Tabelle 1.

Der Effekt bei verschiedener Gleichstrompolarisation. $N = 87$.

Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	$V_B - V_A$ Volt	Gleichstrom Amp. . 10^{-7}	Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	$V_B - V_A$ Volt	Gleichstrom Amp. . 10^{-7}
0	0·096	12·6	0	0·393	11·0
10·1	0·100	3·5	6·9	0·387	63·1
0	0·197	9·9	0	0·494	9·9
6·7	0·193	24·6	8·4	0·492	54·9
0	0·297	10·5			
4·95	0·296	24·1			
6·85	0·291	38·4			

In dieser Tabelle ist $V_B - V_A$ der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektroden mit dem Elektrometer gemessen.

Bei der ersten Messung ist die Gleichstrompolarisation unter dem Nullpunkt. Daher wird der Reststrom durch Wechselstrom vermindert.

Bei den andern Messungen ist eine Vermehrung des Reststromes

zu bemerken, und zwar umsomehr, je grösser die Gleichstrompolarisation ist.

Tabelle 2.

Der Effekt bei derselben Gleichstrompolarisation und verschiedener Wechselstromstärke. $N = 100—103$. Gleichstrompolarisation 0·6 Volt kathodisch.

Wechselstrom Amp. 10^{-4}	$V_B - V_A$ Volt	Gleichstrom Amp. 10^{-7}
0	0·595	11
7·81	0·584	60·4
0	0·593	12
8·66	0·570	110
0	0·591	12
10·63	0·581	110
0	0·587	12
13·7	0·577	110

Aus dieser Tabelle zeigt es sich, dass der Gleichstrom nicht fortwährend mit zunehmender Wechselstromstärke steigt, sondern ein Maximalwert erreicht wird.

Sowohl die Unbestimmtheit des Effektes und die beobachtete Nachwirkung, als auch der niedrige Nullpunkt zeigen, dass der erste Effekt durch den zweiten bei dieser Lösung verdeckt wird.

2. Jodkalium, 10%ige Lösung.

Ich fand die Verhältnisse bei dieser Substanz sehr ähnlich wie bei Schwefelsäure.

Ohne Gleichstrompolarisation war der Gleichstromeffekt sehr klein.

Der Nullpunkt war ungefähr bei derselben kleinen kathodischen Gleichstrompolarisation wie bei Schwefelsäure.

Der zweite Effekt schien aber noch deutlicher als bei Schwefelsäure hervorzutreten, wie die Tabellen 3 und 4 zeigen.

Die Versuche mit abnehmender Wechselstromstärke wurden direkt nach den ersten dargestellten Versuchen gemacht.

Aus Tabelle 3 sieht man, dass der Gleichstrom zunächst bei zunehmender Wechselstromstärke steigt, nachher aber abnimmt. Daraus ist zu schliessen, dass bei 0·2 Volt und stärkerm Wechselstrom der erste Effekt mehr in Betracht kommt.

Bei 0·6 Volt (Tabelle 4) ist der zweite Effekt schon zu gross, als dass der erste überhaupt in Frage kommen könnte.

Tabelle 3.

Gleichstrompolarisation 0·2 Volt. $N = 87$.

Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	Gleichstrom Amp. . 10^{-7}	Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	Gleichstrom Amp. . 10^{-7}
0	32·9	10·19	61·4
2·14	65·8	8·98	97·5
3·4	197	7·75	115·1
3·28	171	6·39	145
5·11	208	4·84	155
4·88	197	3·14	108
6·20	193	2·89	71
7·35	164·5	0·0	32·9
8·00	142·5		
8·86	105		
10·19	65·8		
11·00	55·8		

Richtung des Gleichstroms von der grossen zur kleinen Elektrode im Elektrolyten.

Tabelle 4.

Gleichstrompolarisation 0·6 Volt (kathodisch). $N = 87$.

Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	Gleichstrom Amp. . 10^{-7}	Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	Gleichstrom Amp. . 10^{-7}
0	45·0	4·51	304
0·85	53·6	6·10	347
1·26	64·2	6·87	384
1·92	97,6	7·42	362
2·20	117·3	8·05	378
2·97	185	8·70	390
3·78	208·4	10·5	402
4·35	283		

Die Richtung des Gleichstroms war von der grossen zur kleinen Elektrode im Elektrolyten.

3. Cyankalium, $^1/_2$-norm. und norm. Lösung *KCN*.

Die Unähnlichkeit im Verhalten von Cyankaliumlösungen gegenüber den obigen Substanzen war sehr auffallend. Mit Einschaltung des Wechselstromes, ohne dass Gleichstrompolarisation vorhanden war, fand eine Ablenkung der Galvanometernadel statt, die sehr konstant blieb. Nach Ausschaltung desselben ging die Nadel direkt bis auf Null zurück. Wegen der Bestimmtheit in diesem Falle im Gegensatz zu den früher beschriebenen und der relativen Genauigkeit, mit welcher die Messungen ausgeführt werden konnten, habe ich mich mit dieser Lösung am meisten beschäftigt.

Der Nullpunkt. Ich fand den Nullpunkt bei Cyankaliumlösung bei 0·36 Volt kathodischer Gleichstrompolarisation. Bei niedriger Gleichstrompolarisation wird der in diesem Falle erhebliche Reststrom durch

Wechselstrom vermindert. Bei höherer Gleichstrompolarisation wird er vergrössert.

Die ganze Reihe der hier beschriebenen Versuche wurde ohne Gleichstrompolarisation ausgeführt. In jedem Falle erzeugte der Wechselstrom einen Gleichstrom in der Richtung von der kleinen zur grossen Elektrode in dem Elektrolyten.

Versuche ohne Gleichstrompolarisation.

Die folgenden Tabellen 5, 6, 7 zeigen den entstehenden Gleichstrom bei verschiedener Wechselstromstärke bei niedriger Frequenz.

Tabelle 5.

Schwingungszahl $N = 89$. $^1/_2$-norm. Lösung *KCN*.

Wechselstrom i_0 Amp. . 10^{-5}	Gleichstrom Amp. . 10^{-5}	Widerstand W Ohm	Gleichstrom I mal $\frac{W}{100000}$ Ohm Amp. . 10^{-5}	$\frac{I}{i_0^2}$
0·93	0·038	100000	0·038	4400
1·157	0·055	81000	0·0446	3340
1·32	0·0714	71000	0·0506	2900
1·535	0·104	61000	0·0634	2710
1·83	0·133	51000	0·0679	2030
2·28	0·17	41000	0·0697	1340
3·01	0·302	31000	0·0936	1034
4·42	0·549	21000	0·1150	589
4·65	0·598	20000	0·1195	551
5·15	0·730	18000	0·1313	496
5·80	0·872	16000	0·1392	414
6·61	1·091	14000	0·1530	351
8·37	1·59	11000	0·1750	250
		Tabelle 6.	Schwingungszahl $N = 95$.	
1·07	0·055	100000	0·055	4804
1·17	0·063	90000	0·0567	4142
1·32	0·093	80000	0·0744	4269
1·50	0·108	70000	0·0756	3359
1·75	0·142	60000	0·0852	2782
2·09	0·181	50000	0·0905	2072
2·6	0·266	40000	0·1064	1573
3·32	0·408	30000	0·1224	1111
5·25	0·719	20000	0·1438	522
9·56	1·179	10000	0·1179	129
		Tabelle 7.	Schwingungszahl $N = 118$.	
1·89	0·0494	61000	0·0302	846
2·26	0·066	51000	0·0336	659
2·82	0·110	41000	0·0451	567
3·74	0·203	31000	0·0630	450
5·54	0·439	21000	0·0922	302
6·47	0·598	18000	0·1075	257
7·29	0·724	16000	0·1158	218
10·65	1·465	11000	0·161	151

In diesen Tabellen zeigt die zweite Spalte den beobachteten Gleichstrom. Bei jeder Messung fliesst der Gleichstrom durch den in der dritten Spalte aufgeführten Widerstand. Da ich bei höherer Frequenz immer $W = 100000\ \Omega$ hatte, so habe ich in jedem Falle den Gleichstrom berechnet, der durch diesen Widerstand fliessen würde, was die vierte Spalte darstellt. Die letzte Spalte gibt den Wert von $\frac{I}{i_0^2}$, der der Theorie gemäss konstant sein sollte.

Es ist zu bemerken, dass die Abweichungen von der Konstanz sehr beträchtlich sind. Es ist aber klar, dass bei langsamer Frequenz eine Abweichung von den theoretischen Resultaten zu erwarten ist. Nur eine geringe Menge *Hg*-Ionen, resp. Komplexsalz-Molekülen sind disponibel, und je langsamer die Schwingungen, desto mehr Ionen sind bei einer gegebenen Wechselstromstärke zur Stromführung nötig; um so stärker ist die Polarisation, und um so leichter kann sich der andere Effekt störend bemerkbar machen.

Man bemerkt, dass die Abweichung bei $N = 118$ kleiner ist als bei $N = 89$ und $N = 95$.

Die Tabelle 8 stellt das Resultat bei $N = 93$ und mit Anwendung von schwächerm Wechselstrom dar.

Tabelle 8.

Schwingungszahl $N = 93$. Norm. Lösung *KCN*.

Wechselstrom i_0 Amp. . 10^{-6}	Gleichstrom Amp. . 10^{-8}	Widerstand W	Gleichstrom I mal $\frac{W}{100000}$ Ohm Amp. . 10^{-8}	$\frac{I}{i_0^2}$
4·2	3·44	100000	3·44	1951
4·67	4·64	90000	4·18	1917
5·25	5·56	80000	4·45	1615
6·1	8·15	70000	5·71	1535
7·0	11·2	60000	6·72	1372
8·4	16·1	50000	8·05	1141
10·5	27·2	40000	10·88	887

Wiederum zeigt es sich, dass die Abweichungen von der Konstanz viel kleiner sind, als bei stärkerm Wechselstrom.

Es dürfte also wohl sein, dass der Satz $\frac{I}{i_0^2} = \text{konst.}$ auch bei niedriger Wechselzahl zur Geltung kommen würde, könnte man nur bei genügend kleiner Wechselstromstärke arbeiten.

Die folgenden Tabellen 9 und 10 stellen die Resultate von zwei Versuchsreihen dar, die bei Frequenzen zwischen 80 und 5000 in der Sekunde ausgeführt wurden. Die Beobachtungen des Galvanometeraus-

Tabelle 9.

Norm. Lösung *KCN*.

Frequenz	Wechselstrom i_0 Amp. . 10^{-5}	Galvanometerausschlag		Gleichstrom I Amp. . 10^{-8}	EMK in Volt	$\frac{I}{i_0^2}$	
83	1·3	22·5	22·1	19·34	0·0214	1144	966
	1·82	36	35·8	31·04	0·0342	940	
	2·37	53·2	52·6	45·8	0·0506	814	
181	1·59	8·1	8·2	7·06	0·0078	279·6	247·8
	2·23	15·0	14·1	12·56	0·0138	252·2	
	2·88	23·3	22·6	19·84	0·0220	239·4	
	3·59	33·9	...	29·24	0·0322	226·4	
288	2·25	9·7	8·2	7·68	0·008	151·8	138·2
	3·15	16·8	15·1	13·72	0·015	138·8	
	4·09	26·7	25·7	22·6	0·025	135·2	
	5·08	37·8	...	32·62	0·036	126·8	
442	3·10	10·6	9·4	8·64	0·0096	90	80·2
	4·36	17·3	17·5	15·02	0·0166	81·8	
	5·64	28·3	28·0	24·30	0·027	76·6	
	7·00	41·0	...	35·4	0·039	72·4	
587	6·96	18·7	17·1	15·46	0·017	31·8	30·02
	9·00	28·4	28·1	24·30	0·027	30·0	
	11·19	40·9	40·8	35·26	0·039	28·2	
1028	8·70	13·8	12·8	11·50	0·013	15·22	14
	12·18	24·9	24·5	21·30	0·023	14·4	
	15·77	39·6	39·0	33·98	0·037	13·7	
	19·6	56·6	56·4	48·8	0·054	12·72	
3100	14·38	11·3	...	9·76	0·011	4·72	4·32
	23·9	31·8	30·2	26·8	0·030	4·70	
	33·5	54·5	54·6	47·2	0·052	4·20	
	43·4	80·5	79·8	69·2	0·076	3·68	

Alle die obigen Messungen wurden unmittelbar nacheinander gemacht.

Tabelle 10.

Frequenz	Wechselstrom Amp. . 10^{-5}	Galvanometerausschlag		Gleichstrom I Amp. . 10^{-8}	EMK in Volt	$\frac{I}{i_0^2}$	
1700	8·63	13·0	12·1	10·82	0·012	14·52	12·14
	14·31	30·2	29·3	25·62	0 028	12·52	
	20·1	56·7	51·3	46·6	0·051	11·56	
	26·0	77·7	...	67·2	0·074	9·96	
2290	18·18	51	36·5 (?)	39·02	0·043	11·84	11·06
	25·4	77·3	76·8 (?)	66·40	0·074	10·30	
3260	15·0	21	19·5	17·48	0·009	7·76	6·66
	25·0	48·3	47·0	41·00	0·045	6·56	
	34·9	80·7	79·7	69·2	0·076	5·68	
5000	21·8	28·2	26·7	23·62	0·016	4·96	4·58
	28·8	45·6	43·2	38·24	0·042	4·60	
	36·1	63·3	63·0	54·4	0·060	4·18	
	50·6	100·7		80·4	0·089	3·14	

schlages wurden zuerst bei steigender Wechselstromstärke gemacht und nachher in der entgegengesetzten Ordnung wiederholt, damit man die Konstanz desselben prüfen konnte. Die fünfte Spalte zeigt die erzeugte EMK, welche aus der Gleichstromstärke und dem Gesamtwiderstand berechnet wird. Der Widerstand W war stets 100000 Ohm.

Aus diesen Resultaten leite ich folgende Tabellen her, die die Änderung von $\frac{I}{i_0^2}$ mit der Frequenz N zeigen.

Tabelle 9a.

Frequenz N	$\frac{I}{i_0^2}$	$N\frac{I}{i_0^2}$	$N^2\frac{I}{i_0^2}$
83	966	80200	$66{\cdot}4 \cdot 10^5$
181	247·8	44800	81·4
288	138·2	39800	114·4
442	80·2	35400	156·2
587	30·02	17500	103·4
1028	14·0	14300	147·8
3100	4·32	13400	414·0

Tabelle 10a.

1700	12·14	20600	$350 \cdot 10^5$
2290	11·06	25300	580
3260	6·66	21500	708
5000	4·58	22900	1145

Es zeigt sich, dass bei höherer Frequenz der Satz $\frac{NI}{i_0^2} = \text{konst.}$ sich bestätigt.

Die Abweichungen bei Wechselzahlen von weniger als 700 lassen sich wenigstens teilweise dadurch erklären, dass die Wechselstromstärke zu gross ist (vgl. S. 198).

Die Veränderung zwischen $N = 600$ und $N = 400$ zeigte sich aber so auffallend, dass ich später die Versuchsreihe mit einer neuen Lösung wiederholt habe. (Siehe Tabelle 11 und 11a.)

Man findet wiederum eine plötzliche Veränderung ungefähr bei $N = 500$.

i', der beobachtete Gleichstrom, floss nur durch 30000 Ω. Ich habe daher den Wert des entsprechenden Stromes für $W = 100000\,\Omega$ berechnet und als I in der obigen Tabelle eingeführt ($I = 0{\cdot}3\,i'$). Alle die obigen Versuche wurden direkt nacheinander ausgeführt. Die Wiederholung der Messungen bei $N = 534$ am Schlusse der Reihe zeigt, dass keine zufällige Veränderung eine genügende Erklärung der plötzlichen Veränderung bei ungefähr $N = 500$ bietet.

Tabelle 11.

Frequenz	Wechselstrom i_0 Amp. 10^{-5}	Gleichstrom i' Amp. 10^{-8}	$\frac{i'}{i_0^2}$	Frequenz	Wechselstrom i_0 Amp. 10^{-5}	Gleichstrom i' Amp. 10^{-8}	$\frac{i'}{i_0^2}$
332	2·05	5·27	125·1	1362	5·63	6·57	20·7
	3·04	11·85	128·1		8·35	14·8	21·2
	4·00	15·9	99·4		10·99	20·6	17·08
518	2·68	5·75	80	2000	6·89	6·91	14·58
	3·98	12·47	78·9		10·2	14·35	13·80
	5·23	18·26	66·9		13·41	21·4	11·92
523	3·19	5·96	58·6	2930	8·35	7·44	10·67
	4·75	12·45	55·2		12·40	17·1	11·1
	6·25	18·9	48·4		16·3	24·2	9·12
758	3·99	6·05	38·0	534	3·11	6·75	70
	5·91	13·3	38·1		4·62	13·91	65·4
	7·79	19·1	31·6		6·08	20·2	54·7
1006	4·66	6·48	29·8				
	6·92	13·8	28·8				
	9·1	20·2	24·4				

Tabelle 11a.

Frequenz N	$\frac{i'}{i_0^2}$	$\frac{I}{i_0^2}$	$\frac{NI}{i_0^2}$
332	126·6	38·0	12600
518	79·4	23·8	12300
523	56·9	17·08	8940
758	38·0	11·4	8940
1006	29·3	8·8	8810
1362	20·9	6·27	8550
2000	14·2	4·26	8510
2930	10·9	3·27	9550
534	67·7	20·3	10850

Tabelle 12.

Frequenz	Wechselstrom i_0 Amp. 10^{-5}	Ausschlag des Galvanometers		Gleichstrom I Amp. 10^{-8}	$\frac{I}{i_0^2}$	
	Kapillarrohr ungefähr 2·7 mm Durchmesser.					
900	14·28	8·4	8·1	7·12	3·5	3·72
	17·82	14·4	14·4	12·44	3·92	
	23·0	23·1	22·6	19·7	3·72	
	Kapillarrohr ungefähr 2·1 mm Durchmesser.					
950	8·14	7·1	6·6	5·8	8·78	10
	12·21	20·1	19·4	17·4	11·62	
	16·40	42·3	41·7	36·2	13·48	

$$\left(\frac{\text{Durchmesser des weitern Rohres}}{\text{Durchmesser des engern Rohres}}\right)^4 = 2\,74.$$

$$\frac{\text{Effekt } \frac{I}{i_0^2} \text{ mit engerm Rohr}}{\text{Effekt } \frac{I}{i_0^2} \text{ mit weiterm Rohr}} = 2{\cdot}67.$$

Um zu untersuchen, ob der Effekt dem Quadrat der Wechselstromdichte proportional ist, machte ich zwei Versuche für dieselbe Lösung mit einem engern, resp. weitern Kapillarrohre. (Tabelle 12.)

Der Effekt scheint cet. par. dem Quadrat der Elektrodengrösse umgekehrt proportional zu sein, was auch die Theorie, wie die oben abgeleitete Formel zeigt, verlangt.

Nachwirkungseffekt.

Es fragt sich nun, ob nach langdauernder Wirkung des Wechselstromes irgend ein Nachwirkungseffekt bei der Ausschaltung desselben entsteht.

Tabelle 13 zeigt das Resultat, in welchem der Wechselstrom eine halbe Stunde lang floss. Alle drei Minuten wurde der Galvanometerausschlag abgelesen. Nachher wurde der Wechselstrom ausgeschaltet, und Gleichstrombestimmungen wurden jede $^1/_4$ Minute gemacht.

Tabelle 13.

Frequenz 680. Wechselstromstärke $30{\cdot}5.10^{-5}$ Amp.

Zeit in Minuten	Galvanometerablesung		Ausschlag in mm
	Ohne Wechselstrom	Mit Wechselstrom	
0	677·3	....	....
3		475·5	201·8
6		485·5	181·8
9		478	199·3
12		482·9	194·4
15		488·7	188·6
18		497·6	179·7
21		507·0	170·3
24		507·1	170·2
27		513·9	163·4
30		514·7	162·6
$30^1/_4$	662·5		14·8
$30^1/_2$	672·4		4·9
$30^3/_4$	675·0		2·3
31	675·6		1·7
$31^1/_4$	676·1		1·2
$31^1/_2$	676·4		0·9
$31^3/_4$	675·2		2·1

Man ersieht daraus, dass, selbst wenn ein relativ starker Wechselstrom eine halbe Stunde lang durchfliesst, die Nachwirkung äusserst minimal ist.

Die Anwendung der Theorie auf *KCN*-Lösung.

Das gefundene Resultat $\frac{NI}{i_0{}^2} = \text{konst.}$ deutet hin, dass die Diffusion in diesem Falle die Hauptrolle spielt.

Dass der erste Effekt so beträchtlich hervortritt, muss seine Erklärung in der Tatsache finden, dass der zweite verdeckende Effekt nicht vorhanden ist, hauptsächlich weil die Lösung alkalisch reagiert[1]).

Ich fand, dass der Effekt in viel grösserm Masse hervortritt, wenn die kleine Elektrode eine tropfende Quecksilberelektrode war. Die Konzentrationsverminderung, welche bekanntlich die Bewegung des Quecksilbers bedingt, dürfte diese Tatsache gut erklären.

4. Norm. K_2S-Lösung.

Die normale K_2S-Lösung wurde hergestellt durch Vermischen gleicher Volumina norm. *KOH*- und norm. *KHS*-Lösung, von denen die letztere durch Sättigen von norm. *KOH*-Lösung mit H_2S gewonnen war.

Der Nullpunkt. Diesen fand ich ungefähr bei 0·62 Volt kathodischer Gleichstrompolarisation, d. h. noch höher als bei *KCN*-Lösung.

Ich fand, dass diese Lösung nicht so empfindlich war wie die Cyankaliumlösung. Ich habe nur einige Versuche bei niedriger Frequenz ausgeführt.

Tabelle 14.

Schwingungszahl $N = 93$.

Wechselstrom i_0 Amp. . 10^{-5}	Gleichstrom Amp. . 10^{-5}	Widerstand W Ohm	Gleichstrom I mal $\frac{W}{100000}$ Ohm Amp. . 10^{-5}	$\frac{I}{i_0^2}$
1·69	0·011	60000	0·0066	232
2·01	0·0384	50000	0·0192	466
2·49	0·0604	40000	0·0242	391
3·28	0·126	30000	0·0378	351
4·80	0·27	20000	0·054	235
5·57	0·335	17000	0·0569	183
6·24	0·395	15000	0·0592	152
7·09	0·483	13000	0·0629	125
8·90	0·61	10000	0·0610	77
11·4	0·758	7000	0·0530	40·8
13·8	0·714	6000	0·0428	22·4
18·4	0·550	4000	0·0220	6·5
24·3	0·540	3000	0·0162	2·7

Es zeigt sich, dass der Gleichstrom mit zunehmender Wechselstromstärke zunächst zunimmt, nachher aber abnimmt.

B. Messungen des Oberflächenspannungseffektes.

1. Schwefelsäure, gesättigt mit Hg_2SO_4: 1 Vol. Säure in 10 Vol. Wasser.

Ich fand, dass immer eine Verminderung der Oberflächenspannung stattfand. Die Veränderung der Meniskusstelle war nicht wahrnehmbar, ohne dass kathodische Gleichstrompolarisation vorhanden war.

[1]) Siehe oben Seite 190.

Tabelle 15.

$N = 74$. Gleichstrompolarisation 0·3 Volt (kathodisch).

Wechselstrom i_0 Amp. . 10^{-4}	Bewegung des Hg-Meniskus d in mm	$\frac{d}{i_0}$ in mm pro Amp.
4·10	0·2	488
4·72	0·29	601
8·39	0·34	406
9·86	0·40	406
11·6	0·44	379

Tabelle 16.

Gleichstrompolarisation 0·6 Volt.

7·81	0·28	358
8·66	0·47	543
10·60	0·44	415
13·7	0·50	365

Die Bewegung des Meniskus war immer in der Richtung, welche eine Verminderung des Niveauunterschiedes in den beiden Rohrschenkeln bedingt.

Da das Niveau in dem weitern Rohr praktisch konstant blieb, so ist d der Kapillarspannungserniedrigung proportional. Diese Tabellen zeigen, dass mit zunehmender Wechselstromstärke die Verminderung der Oberflächenspannung grösser wird. Zunächst steigt der Effekt etwas rascher als der Stromstärke proportional; nachher aber etwas langsamer.

Tabelle 17.

Frequenz N	Wechselstrom i_0 Amp. . 10^{-4}	Meniskus-bewegung d in mm	$\frac{d}{i_0}$ in mm pro Amp.
91	4·65	0·18	374
87	5·16	0·20	403
83	4·95	0·24	483
61	4·64	0·28	604
61	5·46	0·34	624

Diese Tabelle stellt dar, wie der Effekt von der Frequenz abhängt. Ersichtlich nimmt der Effekt mit zunehmender Schwingungszahl ziemlich rasch ab.

Die Tabelle 18 stellt die Grösse des Effektes bei verschiedener Gleichstrompolarisation dar.

Man ersieht, dass die relative Abnahme des Niveauunterschiedes durch Wechselstrom desto grösser ist, je höher die kathodische Gleich-

Tabelle 18.

Frequenz $N = 87$.

Gleichstrom-polarisation Volt	Niveauunterschied		Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	$\frac{h_1 - h_2}{h_1 i}$
	Ohne Wechselstrom h_1 in mm	Mit Wechselstrom h_2 in mm		
0·1	5·28	5·20	10·1	15·9
0·197	5·71	5·57	6·7	36·6
0·298	6·06	5·86	6·85	66·4
0·394	6·34	6·00	6 9	78·0
0·492	6·44	6·00	8·4	81·5

strompolarisation ist. Die Zunahme des Effektes aber ist nicht überall gleich, sondern bedeutender bei niedriger Gleichstrompolarisation.

Bei noch höherer Gleichstrompolarisation entwickelte sich Wasserstoff, und daher waren Messungen nicht möglich.

Dass die mittlere Lage des Meniskus keineswegs abhängt von dem Werte der Oberflächenspannung, welcher in der Lippmannschen Kurve der mittlern EMK entspricht, zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 19.

Frequenz $N = 87$.

Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	EMK $V_B - V_A$ Volt	Bewegung des Meniskus	Ensprechende Änderung der EMK aus der Lippmannschen Kurve in Volt	Beobachtete Änderung der EMK Volt
0	0·096	0·08	— 0·018	+ 0·004
10·1	0·100			
0	0·197	0·14	— 0·032	— 0·004
6·7	0·193			
0	0·297	0·20	— 0·06	— 0·001
4·95	0·296			
0	0·393	0·34	— 0·12	— 0·006
6·9	0·387			
0	0·494	0·44	— 0·22	— 0·002
8·4	0·492			

2. Jodkalium. 10%ige Lösung.

Kein messbarer Effekt entsteht, wenn keine Gleichstrompolarisation vorhanden war. Die folgenden Tabellen 20 bis 25 stellen die Resultate bei verschiedener kathodischer Gleichstrompolarisation dar. Frequenz 100 bis 95.

Wechselstrom Amp. . 10^{-4}	$-\Delta h$	%-Änderung der Kapillarspannung

Tabelle 20.

Gleichstrompolarisation 0·1 Volt.

$h = 7{\cdot}12$ mm

2·88	0·02	0·27
6·3	0·12	1·7
6·4	0·14	2·0
9·8	0·25	3·5
13·6	0·37	5·25
14·8	0·39	5·5

Tabelle 21.

Gleichstrompolarisation 0·2 Volt.

$h = 7{\cdot}42$ mm

3·44	0·08	1·08
5·42	0·20	2·7
6·76	0·26	3·5
7·52	0·34	4·6
8·80	0·42	5·7
12·12	0·44	5·9
13·65	0·53	7·15

Tabelle 22.

Gleichstrompolarisation 0·4 Volt.

$h = 7{\cdot}48$ mm

2·24	0·03	0·41
3·54	0·12	1·68
5·19	0·28	3·75
5·60	0·30	4·1
7·26	0·36	4·82
8·48	0·40	5·35
10·0	0·41	5·48
11·18	0·44	5·89
12·18	0·48	6·42
13·52	0·46	6·15

Tabelle 23.

Gleichstrompolarisation 0·6 Volt.

$h = 7{\cdot}38$ mm

1·22	0·07	1·0
2·22	0·16	2·39
3·89	0·20	2·98
4·19	0·20	2·98
5·29	0·15	2·24
6·52	0·22	3·28
8·25	0·22	3·28
10·57	0·54	8·05
12·41	0·60	8·35

Tabelle 24.

Gleichstrompolarisation 0·8 Volt.

$h = 7{\cdot}22$ mm

1·48	0·06	0·8
2·26	0·12	1·66
2·90	0·18	2·49
3·62	0·23	3·18
6·92	0·40	5·54
7·72	0·45	6·23
7·8	0·40	5·54
9·57	0·46	6·36

Tabelle 25.

Gleichstrompolarisation 0·9 Volt

$h = 7{\cdot}08$ mm

1·82	0·07	0·99
3·2	0·19	2·69
3·7	0·22	3·11
4·42	0·31	4·38
5·14	0·32	4·52

In diesen Tabellen ist h der Niveauunterschied ohne Wechselstrom, $-\Delta h$ die Verminderung desselben. Die dritte Spalte stellt $100 \cdot \frac{\Delta h}{h}$ dar.

Aus diesen Tabellen habe ich die Kurven (I) hergeleitet. Die Kurve bei 0·9 Volt fällt beinahe völlig zusammen mit derjenigen bei 0·8 Volt.

Man ersieht, dass die Erniedrigung der Oberflächenspannung durch Wechselstrom um so beträchtlicher ist, je höher die kathodische Gleichstrompolarisation, und dass dieser Unterschied besonders bei niedriger Gleichstrompolarisation zu bemerken ist.

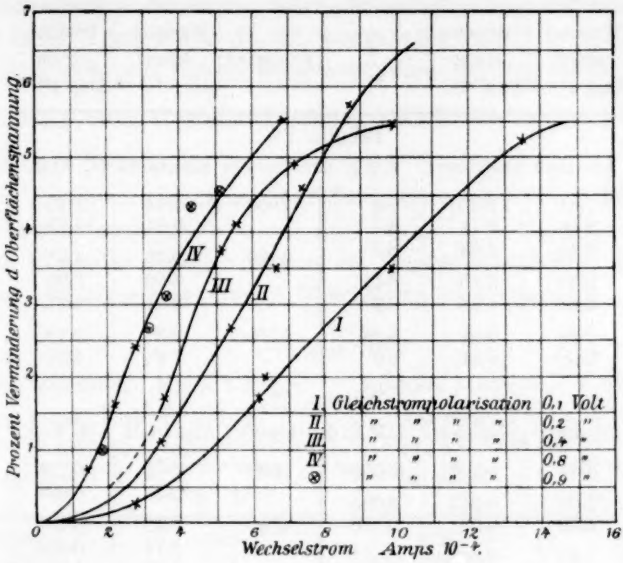


Fig. 3.

Anhang.

Versuche mit einer Platinelektrode.

Ich habe weiter einige Versuche mit der gewöhnlichen Einrichtung von Platinelektroden ausgeführt. Ein Platindraht von $^1/_{10}$ mm Durchmesser, der in Glas eingeschmolzen und möglichst nahe dem Glas abgeschnitten wurde, bildete die kleine Elektrode. Die grosse Elektrode war ein Stück platiniertes Platin von ungefähr 4 qcm Grösse.

Die Versuchsanordnungen waren dieselben wie in den Versuchen mit einer Quecksilberelektrode. In diesem Falle aber wurde sowohl anodische wie kathodische Gleichstrompolarisation verwendet. Damit der Polarisationszustand der kleinen Elektrode bestimmt werden konnte, mass ich die EMK zwischen derselben und einer Zinkelektrode, die in ein zweites Becherglas hineingetaucht wurde. Dieses Becherglas war mit derselben Lösung wie das erste gefüllt, und eine elektrische Verbindung durch einen Heber hergestellt, welcher auch mit dieser Lösung gefüllt war. Die EMK-Bestimmung wurde nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode ausgeführt. Die EMK wird in bezug auf die H_2-Elektrode als 0·0 angegeben.

Es war notwendig, die Elektrode stundenlang zu polarisieren, um regelmässige Resultate zu bekommen. Der Wechselstrom musste auch sehr klein sein und in möglichst kurzer Zeit fliessen. Sonst hätte leicht

Frequenz	Wechselstrom Amp. 10^{-4}	Gleichstrom Amp. 10^{-7}	$\frac{I}{i_0^2}$	Frequenz	Wechselstrom Amp. 10^{-4}	Gleichstrom Amp. 10^{-7}	$\frac{I}{i_0^2}$

Tabelle 26.

Anodisch polarisiert. EMK der kleinen Elektrode 1·7 Volt.

1391	1·81	2·55	7·8	2600	2·44	2·45	4·11
	2·06	3·71	8·7		2·91	4·22	4·99
	2·33	4·82	8·9	4350	2·35	1·63	2·96
1737	2·27	3·15	6·11		3·08	3·90	4·12
	2·58	4·58	6·9		3·88	6·91	4·6
2020	2·26	2·68	5·25	1770	2·32	3 12	5·8
	2·66	4·24	6·0		2 64	4·23	6·07

Tabelle 27.

Anodisch polarisiert. EMK der kleinen Elektrode 1·36 Volt.

2070	4·41	0·104	0·0536	3550	4·62	0·225	0·105
2620	5·05	0·242	0·095		5·3	0·606	0·216
	5·59	0·58	0·186	4040	4·42	0·156	0·08
2990	5·11	0·363	0·139		5·17	0·501	0·188
	5·72	1·1	0·336		5·93	1·93	0·549
3340	5·02	0·277	0·107	2100	4·06	0·121	0·074
	5·66	0·288	0·246		4·49	0·225	0·115

Tabelle 28.

Kathodisch polarisiert. EMK der kleinen Elektrode 0·0 Volt.

1300	1·93	1·29	3·46	2530	3·28	1·73	1·61
	2·18	2·2	4·59		3·76	2·55	1·80
	2·44	2·43	4·25		4·25	3·26	1·80
1504	2·21	1·495	3·05	2990	2·74	1·24	1·62
	2·50	2·15	3·44		3·29	2·22	2·05
1725	2·54	1·87	2·90		3·83	3·41	2·32
	2·88	2·44	2·95	3920	2·79	0·77	0·99
2060	2·66	1·53	2·16		3·49	2·1	1·94
	3·06	2·02	2·16	1400	2·34	1·64	3·0
	3·46	2·88	2·40		2·61	2·32	3·4

Tabelle 29.

Kathodisch polarisiert. EMK der kleinen Elektrode 0·13 Volt.

1380	2·88	1·76	2·12	3320	3·08	1·29	1·36
1579	2·98	1·75	1·97		3·67	2·6	1·93
	3·30	3·13	2·88	3620	2·64	0·745	1·07
1819	3·10	1·75	1·82		3·32	1·885	1·70
	3·46	2·54	2·18	4160	2·96	1·115	1·27
2320	3·03	1·24	1·35		3·74	2·75	1·97
	3·47	2·34	1·94	1429	2·70	1·071	1·47
	3·93	4·9	3·18		2·99	1·755	1·96
2780	3·12	1·21	1·24				
	3·68	2·22	1·69				

eine permanente Veränderung des Elektrodenzustands stattfinden können. Eine 3-norm. Lösung von H_2SO_4 wurde verwendet.

Man ersieht aus diesen Resultaten, dass nur bei einer sehr stark mit Sauerstoff, resp. Wasserstoff beladenen Elektrode der Satz $\frac{I}{i_0^2} = \text{konst.}$ einigermassen zutrifft.

Die Veränderlichkeit mit der Schwingungszahl ist kleiner als bei einer Quecksilberelektrode.

Die folgenden Tabellen stellen die Wechselstromstärke dar, welche nötig ist, um einen bestimmten Gleichstrom zu erzeugen.

Tabelle 30.

Anodisch polarisiert. EMK 1·8 Volt. Gleichstrom $3{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Frequenz	Wechselstrom Amp. $\cdot 10^{-4}$
1391	1·95
1737	2·27
2020	2·44
2600	2·66
4350	2·76
1770	2·32

Anodisch polarisiert. EMK 1·36 Volt. Gleichstrom $0{\cdot}58 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Frequenz	Wechselstrom Amp. $\cdot 10^{-4}$
2620	5·59
2990	5·17
3340	5·10
3550	5·27
4040	5·27

Tabelle 31.

Kathodisch polarisiert. EMK 0·0 Volt. Gleichstrom $1{\cdot}76 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Frequenz	Wechselstrom Amp. $\cdot 10^{-4}$
1300	2·04
1504	2·34
1725	3·07
2060	2·85
2530	3·28
2990	3·10
3920	3·01
1400	2·42

Kathodisch polarisiert. EMK 0·13 Volt. Gleichstrom $1{\cdot}76 \cdot 10^{-7}$ Amp.

Frequenz	Wechselstrom Amp. $\cdot 10^{-4}$
1380	2·88
1579	2·98
1819	3·10
2520	3·25
2780	3·40
3320	3·33
3620	3·32
4160	3·33

Diese Resultate sind vielleicht zu erklären, wenn man mit Krüger (loc. cit.) annimmt, dass die Polarisation in Platin im wesentlichen durch die endliche Geschwindigkeit der Dissociation von H_2-Molekülen in H'-Ionen bedingt ist. Ist diese Geschwindigkeit erheblich geringer als die in der Komplexsalzlösung, so kann auch diese Polarisation zu asymmetrischen Gliedern, bzw. einem Gleichstromeffekt führen. In Übereinstimmung mit der Theorie würde dann eine Unabhängigkeit von der

Schwingungszahl folgen. Doch erfordert ein näheres Eingehen auf diese komplizierten Verhältnisse eine grössere Beobachtungsmaterie.

Zusammenfassung.

Gleichstromeffekt bei einer *Hg*-Elektrode.

Theoretisches.

Es entstehen durch asymmetrische Wirkung zwei verschiedene Effekte eines Wechselstroms:

1. Erster Effekt: Die Asymmetrie der Polarisation, wobei eine Verminderung der Ionenkonzentration bedeutender in der Veränderung der EMK ist, als die gleiche Konzentrationsvermehrung — was in der Formel für die Polarisation $R\Theta \ln \frac{C}{c}$ durch die Asymmetrie der logarithmischen Funktion ausgedrückt wird. Der Effekt entspricht einer scheinbaren Verdünnung in der Nähe der Elektrode, d. h. ein Gleichstrom fliesst in der Richtung in dem Elektrolyten von der kleinen zur grossen Elektrode.

2. Zweiter Effekt: Die asymmetrische Wirkung des Wechselstroms, wobei die kathodische Stromkomponente teilweise durch Wasserstoff übergeführt wird. Eine wirkliche Vergrösserung der *Hg*-Ionenkonzentration findet statt, und ein Gleichstrom sollte in dem entgegengesetzten Sinne fliessen.

Bei typischen Salzen verdeckt der zweite Effekt den ersten.

Bei komplexen Salzen und insbesondere denjenigen, welche in Lösung alkalisch reagieren, ist der zweite Effekt nicht vorhanden, und daher tritt der erste deutlich hervor.

Wenn das komplexe Salz mittelstarke Konzentration hat, so dass die Diffusion die Hauptrolle spielt, so ist $\frac{NI}{i_0^2} = \text{konst.}$, wobei $I =$ Gleichstrom von der kleinen zur grossen Elektrode in dem Elektrolyten, $i_0 =$ Wechselstromstärke, $N =$ Frequenz.

Wenn aber das komplexe Salz so konzentriert ist, dass Diffusion nicht in Betracht kommt, so entsteht der Effekt durch die Endlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Dann ist $\frac{I}{i_0^2} = \text{konst.}$ und von der Frequenz unabhängig.

Der erste Effekt ist dadurch charakterisiert, dass mit demselben keine Nachwirkung verbunden ist.

Der zweite Effekt bringt starke Nachwirkung hervor.

Versuche.

Versuche mit H_2SO_4 mit Hg_2SO_4 gesättigt, zeigten den ersten Effekt gar nicht deutlich, und der entsprechende Gleichstrom blieb nicht konstant, sondern nahm schnell ab. Schon bei 0·14 Volt kathodischer Gleichstrompolarisation (Nullpunkt) überwog der zweite Effekt den ersten.

Ähnlich verhält es sich mit Jodkaliumlösung.

Anderseits war bei KCN-Lösung der erste Effekt ganz bestimmt. Bei höherer Frequenz kommt $\frac{NI}{i_0^2} = \text{konst.}$ zur Geltung. Der Nullpunkt war bei kathodischer Gleichstrompolarisation 0·36 Volt. Die Nachwirkung war praktisch Null.

Gleichstromeffekt bei einer Platinelektrode.

Theoretisch ist dieser Fall wegen der Ungewissheit der Prozesse, welche sich in der Elektrode abspielen, weniger zugänglich. Immerhin darf man vielleicht vermuten, dass die Wirkung des gewöhnlichen elektrolytischen Kohärers sich auch wie im obigen Falle bei Hg-Elektroden erklären lässt. Wenn dies der Fall wäre, so entsteht der Effekt durch die Endlichkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Ionen aus Molekülen, und die Theorie verlangt eine Unabhängigkeit von der Frequenz.

Die Versuche zeigten, dass nur bei sehr starker Gasbeladung, bzw. bei anodischer und kathodischer Zersetzung der Satz $\frac{I}{i_0^2} = \text{konst.}$ einigermassen galt.

Die Abhängigkeit von der Schwingungszahl zeigte sich viel kleiner als bei Hg-Elektroden.

Der Oberflächenspannungseffekt.

Die Vermutung, dass die Lippmannsche Kurve wie eine Parabel verläuft, führt durch eine einfache Berechnung zum Resultate, dass eine Verminderung der mittlern Oberflächenspannung durch Wechselstrom entsteht, und zwar eine gleiche Verminderung bei einer gleichen EMK-Schwankung bei jeder Gleichstrompolarisation.

Die Versuche bei KJ-Lösung zeigten eine Verminderung, die aber mit zunehmender kathodischer Gleichstrompolarisation zunächst schnell zunimmt, und erst bei höherer Gleichstrompolarisation (0·8 Volt) fängt diese Unabhängigkeit von der Gleichstrompolarisation zu gelten an.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für physikalische Chemie zu Göttingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Nernst, spreche ich für seine Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse an derselben meinen verbindlichsten Dank aus.

Es sei mir auch gestattet, Herrn Dr. Krüger für seine freundliche Unterstützung in experimenteller wie in theoretischer Hinsicht bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank darzubringen.

Über eine Modifikation der van't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung.

Von

J. B. Goebel.

Im nachfolgenden Aufsatz wird zuerst, mit Anwendung bekannter thermodynamischer Sätze, eine für alle verdünnten wässerigen Lösungen gültige Gleichung zur Berechnung des osmotischen Druckes aus der Gefrierpunktserniedrigung entwickelt.

Mit Hilfe der van't Hoffschen Molekulartheorie lässt sich diese Beziehung leicht in eine Gleichung überführen, welche der einfachen van't Hoffschen Gleichung zur Berechnung der Normalkonzentration einer Lösung aus der Gefrierpunktserniedrigung derselben entspricht.

Bei diesen Entwicklungen wird in keinem Falle auf etwaige, mit der Beschaffenheit der gelösten Stoffe sich ändernde Wechselwirkungen zwischen den Molekülen Rücksicht genommen. Die Schlussgleichung wird infolgedessen verhältnismässig einfach und bleibt unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes.

An einer Reihe von Beispielen sollen die mittels leicht durchführbarer Rechnungen sich ergebenden Resultate der Gleichung diskutiert werden.

Als Ausgangspunkt der Entwicklung wähle ich im Anschluss an die Behandlungsweise Nernsts[1]) die von Clausius gegebenen Gleichungen zur Berechnung der Sublimationswärme s des Eises bei der Temperatur T und der Verdampfungswärme l des (unterkühlten) Wassers bei der gleichen Temperatur T:

$$s = \frac{RT^2}{M} \frac{d \log p'}{dT} \quad (1) \quad \text{und:} \quad l = \frac{RT^2}{M} \frac{d \log p}{dT}. \quad (2)$$

Diese Gleichungen beziehen sich auf die Sublimation, bzw. Verdampfung eines Gramms festen, bzw. flüssigen Wassers, p' bedeutet den Dampfdruck des Eises, p den Dampfdruck des unterkühlten Wassers,

[1]) Theoret. Chemie, 4. Aufl. S. 144.

$M = 18{\cdot}016$ das Molekulargewicht des (dampfförmigen) Wassers. Wenn die beiden Wärmemengen s und l in g-Kalorien zu 42 600 cm/g ausgedrückt werden, so ist die Konstante:

$$R = 1{\cdot}99061^1) \text{ zu setzen.}$$

Nernst integriert die beiden Gleichungen, indem er annimmt, es könne in der Nähe des Nullpunktes der Temperatur sowohl die Sublimationswärme s wie die Verdampfungswärme l als konstant angesehen und gleich der betreffenden Wärmemenge bei $T = 273$ gesetzt werden.

Wir wollen nun zunächst an der Hand der von Magnus, Regnault und Juhlin auf Grundlage ihrer Versuche angenommenen Zahlenwerte für den Dampfdruck des flüssigen und festen Wassers in der Nähe des Nullpunktes zu ermitteln suchen, inwieweit jene Voraussetzung zutrifft.

Als Gleichung der Dampfdruckkurve des flüssigen Wassers in der Nähe von 0° nahm ich die folgende an:

$$p = 0{\cdot}46000 + 0{\cdot}03293\,t + 0{\cdot}00105\,t^2 + 0{\cdot}0000167\,t^3. \qquad (3)$$

Hierin bedeutet t die Temperatur nach Celsius, p den Druck in cm Quecksilber. Die Gleichung gibt, wie man aus der folgenden Tabelle ersieht, von 0—4° die Zahlen von Regnault genau wieder. Sie stellt aber auch mit Hinsicht auf das Temperaturintervall von —6 bis 0° eine Kurve dar, welcher sich die von Juhlin experimentell bestimmte Kurve des Dampfdruckes unterkühlten Wassers ausserordentlich gleichmässig anschmiegt.

Temperatur	Dampfdruck p des unterkühlt flüssigen Wassers		Temperatur	Dampfdruck p des (normal) flüssigen Wassers	
	nach *Juhlin* cm	berechnet nach (3) cm		nach *Regnault* cm	berechnet nach (3) cm
—6	0·2973	0·29661	0·0077	—	0·46025
—5	0·3203	0·31951	1	0·4940	0·4940
—4	0·3450	0·34401	2	0·5302	0·5302
—3	0·3713	0·37021	3	0·5687	0·5687
—2	0·3995	0·39821	4	0·6097	0·6096
—1	0·4296	0·42810	5	0·6534	0·6530
—0·5	—	0·44380			
0	0·4600	0·46000			
0·0077	—	0·46025			

[1]) Nach den genauen Ermittlungen von Berthelot ist, wenn in der allgemeinen Gasgleichung:

$$v = \frac{R'T}{p}$$

p den Druk in Atmosphären (1033·3 g / qcm), v das Volumen in Litern (1000 ccm) bedeutet, und wenn die in Betracht genommene Gasmenge ein Mol beträgt, zu setzen:

$$R' = 0{\cdot}082068.$$

Man findet leicht:

$$R = \frac{1033{\cdot}3 \,.\, 1000}{42600} R' = 1{\cdot}99061.$$

Als Gleichung der Dampfdruckkurve des Eises in der Nähe von 0° kann die folgende gelten:

$$p' = 0{\cdot}45996 + 0{\cdot}03741\,t + 0{\cdot}001895\,t^2 + 0{\cdot}0000716\,t^3. \quad (4)$$

Diese Gleichung gibt, wie die folgende Tabelle zeigt, innerhalb des Temperaturintervalls von — 6 bis — 1° mit grosser Schärfe die Mittelwerte aus den Zahlen von Magnus und Regnault wieder; speziell innerhalb des Intervalls von — 3 bis — 1° sind die aus ihr berechneten Zahlen fast genau gleich den Mittelwerten aus den Zahlen aller drei Experimentatoren.

Temperatur	Dampfdruck p' des Eises			Mittelwerte aus den Zahlen von		p' berechnet nach Gleichung (4)
	nach *Magnus* cm	nach *Regnault* cm	nach *Juhlin* cm	*Magnus*, *Regnault* u. *Juhlin* cm	*Magnus* u. *Regnault* cm	
— 6	0·2886	0·2876	0·2808	0·2857	0·2881	0·28825
— 5	0·3115	0·3113	0·3052	0·3093	0·3114	0·31133
— 4	0·3361	0·3368	0·3321	0·3350	0·3364	0·33610
— 3	0·3624	0·3644	0·3611	0·3626	0·3634	0·36290
— 2	0·3905	0·3941	0·3916	0·3921	0·3923	0·39219
— 1	0·4205	0·4263	0·4251	0·4240	0·4234	0·42441
— 0·5	—	—	—	—	—	0·44177
0	0·4525	0·4600	0·4600	0·4575	0·4563	0·45996
0·0077	—	—	—	—	—	0·46025

Die beiden Kurven (3) und (4) schneiden sich (wie in den letzten Zeilen beider Tabellen vermerkt) im Punkte $t = 0{\cdot}0077°$, $p = 0{\cdot}46025$, dem sogenannten Fundamentalpunkte[1]).

Zum Zwecke der numerischen Berechnung bringen wir die beiden Gleichungen (2) und (1) in die Formen:

$$l = \frac{RT^2}{Mp}\frac{dp}{dT} \quad (5) \quad \text{und:} \quad s = \frac{RT^2}{Mp'}\frac{dp'}{dT}. \quad (6)$$

Die Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ und $\frac{dp'}{dT'}$ können wir mittels der aus (3) und (4) folgenden Relationen:

$$\frac{dp}{dT} = 0{\cdot}03293 + 0{\cdot}00210\,t + 0{\cdot}0000501\,t^2, \quad (7)$$

$$\frac{dp'}{dT} = 0{\cdot}03741 + 0{\cdot}00379\,t + 0{\cdot}0002148\,t^2 \quad (8)$$

[1]) Dieser Punkt wird bekanntlich mit Hilfe der „Schmelzungskurve", welche ebenfalls durch ihn geht, genauer festgelegt. Der Druck $p = 0{\cdot}46025$ gilt, wenn man voraussetzt, dass die Annahme, es sei für unterkühltes Wasser bei $t = 0°$, $p = 0{\cdot}46000$, genau zutreffe.

berechnen, die zugehörigen Werte der Drucke p und p' sind bereits in den obigen Tabellen (nach (3) und (4) berechnet) enthalten.

Auf diese Art erhalten wir, wenn wir in (5) und (6) noch wie früher $R = 1{\cdot}99061$, $M = 18{\cdot}016$ setzen, für die die Temperaturen des Intervalls von -3 bis $0{\cdot}0077^0$ die in der Tabelle angegebenen Verdampfungs- und Sublimationswärmen.

Temperatur	Absolute Temperatur T	Verdampfungswärme l		Sublimationswärme s	
		Nach (5)	Mittelwert	Nach (6)	Nach (9)
-3	270	589·21		620·88	619·99
-2	271	589·53		634·97	635·24
-1	272	589·65		651·70	651·77
$-0{\cdot}5$	272·5	589·61	589·56	660·60	660·57
0	273	589·50		669·76	669·75
0·0077	273·0077	589·50		669·90	669·90

Während die Verdampfungswärme in dem für uns hauptsächlich in Betracht kommenden Temperaturintervall von -2 bis 0^0 sich nur äusserst wenig ändert, so dass der in der Tabelle angegebene Mittelwert 589·56 sich nur wenig von allen berechneten Werten unterscheidet, variiert im gleichen Intervall die Sublimationswärme ganz beträchtlich. Wir wählen zum Ausdruck der Abhängigkeit der Sublimationswärme s von der Temperatur T die Formel:

$$s = a + \frac{bT^2}{c - T}. \tag{9}$$

In derselben bedeuten a, b und c Konstanten, und zwar ist:

$$a = 300{\cdot}35, \qquad b = 0{\cdot}114, \qquad c = 296.$$

Die in der letzten Spalte der obigen Tabelle eingetragenen Werte von s sind nach Gleichung (9) berechnet. Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den entsprechenden nach der Gleichung von Clausius [(6)] berechneten Zahlen ist namentlich in der Nähe von 0^0 eine vorzügliche.

Dass die speziell für 0^0 gefundenen Werte $l = 589{\cdot}50$ und $s = 669{\cdot}76$ den wirklichen Werten nahe kommen dürften, geht aus folgendem hervor. Winkelmann[1]) stellte zur Berechnung der Verdampfungswärmen l eine Gleichung auf, welche sich den Beobachtungen Regnaults besser anschliesst als die von Regnault selbst aufgestellte Gleichung. Nach Winkelmann berechnet sich für 0^0 $l = 589{\cdot}5$. Ferner wird für 0^0 die Differenz $s - l = 80{\cdot}3$, d. h. genau gleich der von Bunsen mittels des Eiskalorimeters gemessenen Schmelzwärme des Eises.

[1]) Wied. Ann. **9**, 231.

Wir wollen nun die absolute Temperatur und den Druck, welche dem Fundamentalpunkte entsprechen, bzw. mit T_f und p_f bezeichnen und zunächst Gleichung (2):

$$d \log p = \frac{Ml}{R} \frac{dT}{T^2}$$

unter der nach unsern Rechnungsergebnissen zulässigen Voraussetzung:

$$l = 589{\cdot}56 = \text{konst.},$$

zwischen den Grenzen T_f und T integrieren.

In dieser Weise gelangen wir zu der Gleichung:

$$\log \frac{p}{p_f} = -\frac{Ml}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right).$$

In Gleichung (1) hingegen:

$$d \log p' = \frac{Ms}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

setzen wir für s den Ausdruck (9) ein, so dass die Beziehung resultiert:

$$d \log p' = \frac{M}{R}\left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{c - T}\right) dT.$$

Integrieren wir auch hier zwischen den Grenzen T_f und T, so wird:

$$\log \frac{p'}{p_f} = -\frac{M}{R}\left[a\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right) + b \log \frac{c - T}{c - T_f}\right].$$

Wir subtrahieren diese Gleichung von der obigen für $\log \frac{p}{p_f}$. Dann ergibt sich, wenn noch eine kleine Umformung vorgenommen wird, leicht:

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{M}{RTT_f}\left[(a - l)(T_f - T) + bTT_f \log\left(1 + \frac{T_f - T}{c - T_f}\right)\right].$$

Die Temperaturdifferenz $T_f - T$ beträgt bei den hier in Betracht kommenden Fällen selten mehr als 2^0. Die Differenz $c - T_f$, welche wir vorübergehend zur Abkürzung der Schreibweise mit k bezeichnen wollen, kann sehr annähernd gleich 23 gesetzt werden. Es ist also zumeist:

$$\frac{T_f - T}{c - T_f} = \frac{T_f - T}{k} < \frac{2}{23},$$

und wir können infolgedessen den Ausdruck auf der rechten Seite der vorigen Gleichung auch in Form einer unendlichen Reihe mit fortschreitenden Potenzen von $T_f - T$ angeben, so dass man schreiben kann:

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{M}{T}\left[A_1 (T_f - T) - A_2 (T_f - T)^2 + A_3 (T_f - T)^3 - + \cdots\right].$$

Die Koeffizienten A_1, $A_2 \ldots$ berechnen sich nach folgenden Gleichungen:

$$A_1 = \frac{1}{RT_f}\left(a + \frac{b}{k}T_f^2 - l\right),$$

$$A_2 = \frac{b}{Rk}\left(\frac{T_f}{2k} + 1\right),$$

$$A_3 = \frac{b}{Rk^2}\left(\frac{T_f}{3k} + {}^1/_2\right),$$

. . . . . .

$$A_n = \frac{b}{Rk^{n-1}}\left(\frac{T_f}{nk} + \frac{1}{n-1}\right) \quad \text{(von } n = 2 \text{ ab)}.$$

Man erhält, wenn man die Zahlenwerte ($a = 300{\cdot}35$, $b = 0{\cdot}114$, $T_f = 273{\cdot}0077$, $k = c - T_f = 296 - 273{\cdot}0077 = 22{\cdot}9923$, $R = 1{\cdot}99061$) einsetzt:

$$A_1 = 0{\cdot}14787,$$
$$A_2 = 0{\cdot}01728,$$
$$A_3 = 0{\cdot}000483,$$
$$A_4 = 0{\cdot}000016.$$

Die Koeffizienten nehmen also mit wachsendem Index n rasch ab, so dass man die Reihe mit dem dritten Gliede abbrechen und setzen kann:

$$\ln\frac{p}{p'} = \frac{M}{T}[A_1(T_f - T) - A_2(T_f - T)^2 + A_3(T_f - T)^3]. \quad (10)$$

Wir dehnen nun die Betrachtung, die sich bisher auf das Wasser beschränkte, auf wässerige Lösungen aus. Bezeichnet für irgend eine Temperatur T:

p_1 den Dampfdruck der Lösung,
p den Dampfdruck des Wassers,

so hat man zur Berechnung des osmotischen Druckes P (in Atmosphären) die Gleichung:

$$P = \frac{1000}{M}\,0{\cdot}082\,068\,T \log\frac{p}{p_1}.$$

Wendet man den Satz an, dass speziell für die Gefriertemperatur T_g der Lösung der Dampfdruck p_1 der Lösung gleich dem Dampfdruck p' des Eises ist, so gelangt man zu der für die Gefriertemperatur T_g gültigen Beziehung:

$$P = \frac{1000}{M}\,0{\cdot}082\,068\,T_g \log\frac{p}{p'}.$$

In dieser Gleichung kann man $\log\frac{p}{p'}$ durch den Ausdruck (10) ersetzen, wobei in demselben an Stelle von T T_g tritt. Man erhält auf diese Art:

$$P = 1000 \,.\, 0{\cdot}082068\,[A_1(T_f - T_g) - A_2(T_f - T_g)^2 + A_3(T_f - T_g)^3],$$

oder, wenn wir die Differenz:

$$T_f - T_g = \Delta,$$

gleich der sogenannten Gefrierpunktserniedrigung annehmen:

$$P = 1000 \,.\, 0{\cdot}082068\,(A_1\Delta - A_2\Delta^2 + A_3\Delta^3). \tag{11}$$

Nimmt man an, dass für Gase und für verdünnte Lösungen das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz in gleicher Art gültig sei, so hat man zur Berechnung des osmotischen Druckes P einer Lösung bei der Temperatur T_g die Gleichung:

$$P = 0{\cdot}082068\,c'\,T_g, \tag{12}$$

worin c' die Anzahl der Mole gelöster Stoffe pro Liter Lösung bedeutet.

Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke (11) und (12) für P gelangt man zu der Relation:

$$c' = \frac{1000}{T_g}(A_1\Delta - A_2\Delta^2 + A_3\Delta^3).$$

Dieselbe kann, da: $T_g = T_f - \Delta$

ist, auch geschrieben werden:

$$c' = \frac{1000}{T_f}\,\frac{1}{1-\frac{\Delta}{T_f}}\,(A_1\Delta - A_2\Delta^2 + A_3\Delta^3),$$

worin:

$$\frac{1}{1-\frac{\Delta}{T_f}} = 1 + \frac{\Delta}{T_f} + \frac{\Delta^2}{T_f^2} + \cdots$$

gesetzt werden kann. Man gelangt in dieser Weise schliesslich mit Vernachlässigung der höhern als der dritten Potenzen von Δ, zu der Gleichung:

$$c' = \frac{1000}{T_f}\left[A_1\Delta - \left(A_2 - \frac{A_1}{T_f}\right)\Delta^2 + \left(A_3 - \frac{A_2}{T_f} + \frac{A_1}{T_f^2}\right)\Delta^3\right]. \tag{13}$$

Setzt man für T_f, A_1, A_2, A_3 deren Werte ein, so wird:

$$c' = 0{\cdot}54\,\Delta - 0{\cdot}061\,\Delta^2 + 0{\cdot}001\,54\,\Delta^3. \tag{14}$$

Die Gleichung unterscheidet sich wesentlich von der entsprechenden van't Hoffschen Gleichung:

$$c' = 0{\cdot}54\,\Delta,$$

sie liefert kleinere Konzentrationen c' als diese.

Nehmen wir an, es würden bei der Herstellung einer wässerigen Lösung pro Liter derselben c Mole eines chemisch homogenen Stoffes verwendet.

Beobachtet man dann die Gefrierpunktserniedrigung Δ dieser Lösung und berechnet mittels derselben nach (14) die Konzentration c', so wird im allgemeinen c' von c verschieden sein. Je nachdem das Verhältnis c'/c grösser oder kleiner als 1 ausfällt, wird man auf eine Vermehrung oder eine Verminderung der Molekülzahl, auf einen Vorgang der Dissociation oder Association schliessen dürfen.

Wir berechnen nun zunächst an der Hand zweier von Abegg[1]) und Raoult[2]) veröffentlichten Beobachtungsreihen der Gefrierpunktserniedrigungen von Rohrzuckerlösungen die Konzentrationen c' und die Verhältniszahlen c'/c.

Raoult gibt die Konzentrationen c'' seiner Rohrzuckerlösungen in g pro 100 g Wasser an. Aus der Zahl c'' berechnet sich zunächst der „Prozentgehalt" p der Lösung an Rohrzucker nach der Formel:

$$p = \frac{100\,c''}{100 + c''}. \tag{15}$$

Die Konzentration c (in Molen pro Liter) ergibt sich dann aus:

$$c = \frac{10\,p\gamma}{M}, \tag{16}$$

in welcher Gleichung γ das spezifische Gewicht der Lösung (bezogen auf Wasser von 4°), M das Molekulargewicht des Rohrzuckers bedeutet. Die spezifischen Gewichte γ entnahm ich den Tabellen in Kohlrauschs Lehrbuch der praktischen Physik. Die betreffenden Zahlen, die sich auf die Temperatur 18° beziehen, wurden nach Massgabe der von Marignac angegebenen Formeln auf die jeweilige Gefriertemperatur der Lösung reduziert.

Die Ergebnisse aller dieser Rechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Rohrzucker.

c''	p	γ	c	Δ	c'	$\frac{c'}{c}$	Beobachter
34·565	25·69	1·114	0·837	2·0897	0·876	1·047	*Raoult*
17·292	14·74	1·066	0·459	0·9892	0·476	1·037	„
8·550	7·88	1·039	0·239	0·4806	0·246	1·029	„
4·2756	4·10	1·019	0·122	0·2372	0·125	1·025	„
2·2311	2·18	1·012	0·0645	0·1230	0·0655	1·016	„
0·9729	0·96	1·007	0·0284	0·0532	0·0286	1·007	„
			0·0422	0·0771	0·0413	0·980	*Abegg*
			0·0382	0·0694	0·0372	0·974	„
			0·0341	0·0623	0·0343	1·005	„
			0·0300	0·0553	0·0297	0·989	„

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 220 (1896). [2]) Diese Zeitschr. **27**, 653 (1898).

Die Zahlenreihen c' schliessen sich sehr regelmässig an die nur wenig von denselben verschiedenen Zahlenreihen c an; für sehr verdünnte Lösungen besteht kaum noch ein Unterschied zwischen den beiden Zahlen. Während für die Beobachtungsreihe von Raoult das Verhältnis c'/c grösser ist als 1, wird dasselbe für die Beobachtungsreihe von Abegg zumeist kleiner als 1. Es besteht somit — mindestens für sehr verdünnte Lösungen — die Wahrscheinlichkeit, dass c' genau gleich c ist, d. h. die allgemeine Annahme, dass in Wasser gelöster Rohrzucker ganz oder fast ganz aus nichtdissociierten, elektrisch neutralen Molekülen besteht, erscheint bestätigt.

Ganz analoge Berechnungen wie die obigen für Rohrzucker wurden auch für Äthylalkohol durchgeführt, und zwar unter Zugrundelegung einer Beobachtungsreihe von Raoult[1]). Die Berechnung der Konzentrationen c' nach (14) führt hier direkt zu dem Ergebnis, dass mit der Auflösung des Alkohols in Wasser ein Prozess der teilweisen Association verbunden ist, ein Resultat, welches mit der Tatsache, dass bei jenem Lösungsvorgang Wärme erzeugt wird, im Einklange steht.

Wir nehmen an, diese Association erfolge gemäss der Gleichung:

$$2\,C_2H_6O \rightleftarrows (C_2H_6O)_2, \qquad (17)$$

so dass also eine gewisse Anzahl von (nur in der Lösung bestehenden) Doppelmolekülen vorhanden wäre. Wenn alsdann, nach eingetretenem Gleichgewicht, in der Lösung c_1 Mole C_2H_6O und c_2 Mole $(C_2H_6O)_2$ existieren, so dass also:

$$c' = c_1 + c_2$$

ist, so mussten ursprünglich:

$$c = c_1 + 2c_2$$

Mole C_2H_6O bestanden haben. Zur Berechnung der Konzentrationen c_1 und c_2 hat man somit die Gleichungen:

$$c_1 = 2c' - c,$$
$$c_2 = c - c'.$$

Die so bestimmten Konzentrationen müssen aber auch der Gleichung:

$$\frac{c_2}{{c_1}^2} = K = \text{konst.}$$

als der aus dem Gesetz der chemischen Massenwirkung folgenden Bedingung genügen.

In der folgenden Tabelle bedeuten wieder c'', p und γ die bereits in den Gleichungen (15) und (16) verwendeten Grössen. Aus dieser

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 656 (1898).

Tabelle ersieht man, dass durchweg $c' < c$ ist, dass also Association stattfindet.

Alkohol (Raoult).

c''	p	γ	c	Δ	c'	c_1	c_2	$K = \frac{c_2}{c_1^2}$
5·014	4·775	0·9917	1·0294	1·9900	0·8451	0·6608	0·1843	0·42
2·418	2·361	0·9957	0·5111	0·9645	0·4655	0·4199	0·0456	0·26
1·195	1·181	0·9982	0·2563	0·4760	0·2434	0·2305	0·0129	0·24
0·595	0·591	0·9988	0·1283	0·2367	0·1244	0·1205	0·0039	0·27
0·301	0·300	0·9993	0·0652	0·1207	0·0643	0·0634	0·0009	0·23

Sieht man von der konzentriertesten Lösung ($c = 1·0294$) ab, so kann man die Bedingung:

$$\frac{c_2}{c_1^2} = \text{konst.}$$

als annähernd erfüllt bezeichnen. Im übrigen würde es, wie man sich leicht überzeugt, nur verhältnismässig kleiner Änderungen der Konzentrationen c oder der Gefrierpunktserniedrigungen Δ bedürfen, um einen konstanten Mittelwert K (z. B. 0·25) für sämtliche Konzentrationen herbeizuführen. Die Reaktion (17) oder eine derselben ähnliche ist also wahrscheinlich.

Schliesslich soll noch die Gleichung (14) an der Hand der neuern Messungen Jahns[1]) betreffend die Gefrierpunktserniedrigungen in den Lösungen von stark dissociierten Elektrolyten auf ihre Zuverlässigkeit geprüft werden.

Wenn von c Molen eines binären Elektrolyten c_2 Mole in positive und negative Ionen zerfallen, während c_1 Mole nicht dissociiert werden, so ist bekanntlich:

$$c = c_1 + c_2,$$
$$c' = c_1 + 2c_2,$$

und daher:

$$c_1 = 2c - c',$$
$$c_2 = c' - c.$$

Berechnet man c' nach der einfachen van't Hoffschen Gleichung, so erhält man Konzentrationen c_1 und c_2, welche der Forderung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{c_2^2}{c_1} = K$$

in keiner Weise genügen. Nach den Berechnungen Jahns[2]) steigt z. B. für Kaliumchlorid die Grösse K, welche sich als konstant erweisen soll,

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 129 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **50**, 153 (1904).

mit dem Ansteigen der Konzentrationen von 0·025 bis zu 0·30 auf ihr Vierfaches, für Natriumchlorid auf ihr Fünffaches, es kann also nicht einmal von einer annähernden Konstanz des Wertes K die Rede sein.

Ich wähle, um zu zeigen, dass Gleichung (14) wesentlich andere, der obigen Gleichung in befriedigender Weise genügende Resultate liefert, als Beispiel die von Jahn gegebene Reihe der Gefrierpunktserniedrigungen von Kaliumchlorid.

In der folgenden Tabelle bedeuten wieder: p die Anzahl der Gewichtsteile Kaliumchlorid auf 100 Gewichtsteile der Lösung, γ die Dichte Lösung, bezogen auf Wasser von 4°, c die Anzahl der Mole gelösten Stoffes pro Liter (berechnet nach (16)).

Kaliumchlorid (Jahn).

p	γ	c	Δ	c'	c_1	c_2	$K = \frac{c_2^2}{c_1}$
2·4640	1·016	0·3353	1·1311	0·5350	0·1356	0·1997	0·295
1·8925	1·012	0·2567	0·8710	0·4250	0·0884	0·1683	0·320
1·4757	1·0094	0·2004	0·6800	0·3395	0·0613	0·1391	0·316
1·1101	1·0070	0·1499	0·5140	0·2617	0·0381	0·1118	0·328
0·7422	1·0047	0·09996	0·3470	0·1802	0·0198	0·0802	0·325
0·5620	1·0035	0·07560	0·2640	0·1383	0·0129	0·0627	0·305
0·3748	1·0024	0·05037	0·1765	0·09341	0·00733	0·04304	0·253
0·2810	1·0018	0·03774	0·1340	0·07126	0·00422	0·03352	0·266
0·1891	1·0012	0·02538	0·0903	0·04826	0·00250	0·02288	0·210

Wie man aus der letzten Spalte ersieht, ist K innerhalb des ausgedehnten Intervalls der Konzentrationen von $c = 0·3353$ bis $c = 0·07560$ nahezu konstant. Nur für kleinere Konzentrationen wird K beträchtlich kleiner als der auf dieses Intervall entfallende Mittelwert. Es wäre aber auch dies nicht der Fall, wenn diese Konzentrationen nur um weniges kleiner angenommen werden könnten. Vielleicht kann dies Verhalten dadurch erklärt werden, dass man annimmt, eine kleine Menge des gelösten Stoffes bleibe mit Hinsicht auf den Dissociationsvorgang ausser Aktivität.

Eine durchweg gleichartige, geringe Variation von K zeigen die sämtlichen von Jahn untersuchten Elektrolyte.

Da Gleichung (14) für sehr verdünnte Lösungen in die van't Hoffsche Gleichung übergeht, so steht sie nicht im Widerspruch mit dem für solche Lösungen gültigen Gesetze von Arrhenius betreffend die Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der elektrischen Leitfähigkeit und auch nicht mit dem in weitem Umfang experimentell bestätigten Verdünnungsgesetz der binären Elektrolyte von Ostwald.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Gleichungen der Dampfdruckkurven des flüssigen und festen Wassers in der Nähe von 0^0 aufgestellt, welche sich sehr genau an die von Magnus, Regnault und Juhlin experimentell bestimmten Dampfdruckkurven anschliessen.

2. Mit Hilfe dieser Gleichungen ergibt sich nach thermodynamischen Sätzen und auf Grundlage der van't Hoffschen Molekulartheorie die für verdünnte wässerige Lösungen gültige Beziehung:

$$c' = 0{\cdot}54\,\Delta - 0{\cdot}061\,\Delta^2 + 0{\cdot}00154\,\Delta^3,$$

in welcher c' die (infolge des Lösungsvorganges sich herstellende) Konzentration des gelösten Stoffes in Molen pro Liter, Δ die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet. Für sehr kleine Gefrierpunktserniedrigungen geht die Gleichung in die einfache van't Hoffsche Gleichung über.

3. Mittels dieser Gleichung lassen sich wahrscheinlich mit Hinsicht auf den Molekularzustand der verschiedenartigen Lösungen genauere Schlüsse ziehen. So kann man z. B. durch sehr einfache Rechnungen den Grad der elektrolytischen Dissociation in Salzlösungen und, wie es scheint, auch den Grad der Association in Alkohollösungen genügend genau und den Bedingungen des Massenwirkungsgesetzes gemäss ermitteln.

Mainz, im Juli 1905.

Über die Eigenschaften der Salpeterschwefelsäuregemische.

Von

A. Saposchnikow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Schluss).

Dampfdruck und Zusammensetzung der Dämpfe der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·40 in Gemischen mit 100%iger Schwefelsäure.

Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·40 wird in Gemischen mit Schwefelsäure zur Bereitung verschiedener Arten löslicher Nitrozellulose oder sogenannten Kollodiumpyroxylins mit verhältnismässig geringem Stickstoffgehalt benutzt; dieselben Gemische werden auch bei der Darstellung von Pikrinsäure und andern technisch verwendeten nitrierten Produkten angewendet, weshalb es auch wünschenswert erschien, diese Gemische in derselben Weise zu untersuchen, wie ich die Gemische der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 und 1·48 untersucht habe[1]).

Die zu den Versuchen benutzte Salpetersäure (von Kahlbaum) hatte das spezifische Gewicht 1·400 bei 15°, entsprechend einer Zusammensetzung von 65·30% HNO_3 und 34·7% Wasser; die Säure war vollkommen farblos. Die Schwefelsäure bestand aus chemisch reinem, 100%igem Monohydrat, H_2SO_4; nach dem spezifischen Gewicht der elektrischen Leitfähigkeit und einigen andern Eigenschaften dieser Säure zu urteilen, enthielt dieselbe übrigens scheinbar einen geringen Überschuss von freiem Schwefelsäureanhydrid.

Die Untersuchungsmethoden waren dieselben, wie bei den Gemischen der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48[2]); es wurden gleichzeitig der Dampfdruck der Salpetersäure bei 25° und die Zusammensetzung der Dämpfe für eine Reihe von Gemischen bestimmt, welche durch Abwägen mit einer Genauigkeit bis auf 0·01 g bereitet waren;

[1]) Diese Zeitschr. **49**, 6 (1904). [2]) Diese Zeitschr. **51**, 5 (1905).

die Ergebnisse der verschiedenen Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Salpetersäure 1·4	Schwefelsäure	Zusammensetzung der Gemische HNO_4	H_2SO_4	H_2O	Dampfdruck HNO_3 in mm	N-Gehalt der Dämpfe
0.	100%	0	65·30	—	34·70	1·09	19·32%
1.	94·81	5·19	61·90	5·19	32·91	2·60	22·45
2.	89·76	10·24	58·61	10·24	31·15	3·46	22·35
3.	80·21	19·79	52·37	19·79	27·84	5·69	21·91
4.	69·90	30·10	45·64	30·10	24·26	9·85	22·45
5.	60·06	39·94	39·22	39·94	20·84	15·35	22·53
6.	50·27	49·73	32·83	49·73	17·44	20·81	22·67
7	42·55	57·45	27·78	57·45	14·77	23·37	22·42
8.	39·84	60·16	26·01	60·16	13·83	23·43	22·12
9.	30·02	69·98	19·61	69·98	10·41	16·70	22·42
10.	20·16	79·84	13·16	79·84	7·00	8·94	22·89
11.	10·16	89·94	6·64	89·94	3·52	0·66	26·84

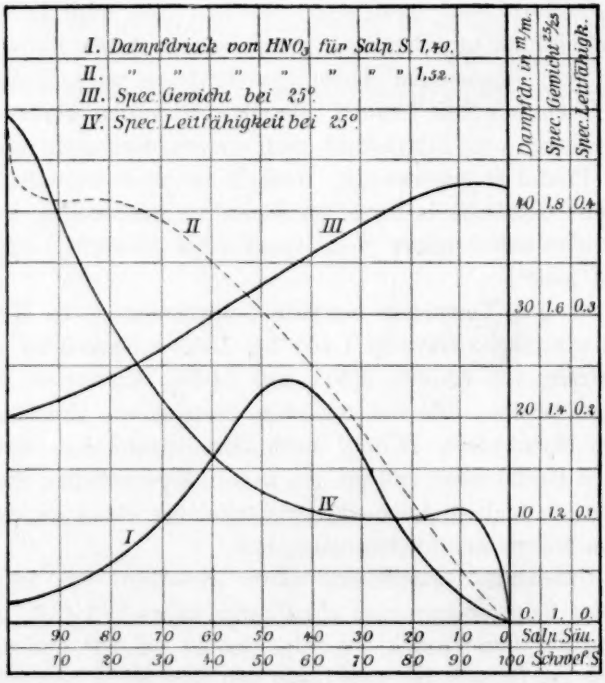


Fig. 1.

Die Änderungen des Dampfdruckes der Salpetersäure mit steigendem Schwefelsäuregehalt in den Gemischen ist graphisch durch die

Kurve I (Fig. 1) dargestellt. Der Dampfdruck der reinen, schwefelsäurefreien Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4, ist äusserst gering und beträgt nur 1·9 mm; der Schwefelsäurezusatz bewirkt eine allmähliche Steigerung des Dampfdrucks, welcher sein Maximum im Gemisch Nr. 8, bei einem Gehalt von gegen 60% H_2SO_4 erreicht. Wie ich es schon an den Gemischen der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 gezeigt habe, lässt sich diese Dampfdrucksteigerung durch einen Prozess nach folgender Gleichung:

$$HNO_3.m\,H_2O + H_2SO_4 = HNO_3.(m-n)\,H_2O + H_2SO_4.n\,H_2O$$

erklären, d. h. infolge ihrer äusserst grossen Fähigkeit eine ganze Reihe verschiedener Hydrate zu bilden, wirkt die Schwefelsäure wasserentziehend auf die im Gemisch vorhandenen Hydrate der Salpetersäure und vermehrt dadurch die Zahl der Moleküle der freien Salpetersäure HNO_3.

Bei dem weitern Steigen des Schwefelsäuregehaltes in den Gemischen erfolgt ein rasches Fallen des Dampfdruckes der Salpetersäure und für das Gemisch Nr. 11, mit 90% Schwefelsäure, lässt sich derselbe schon überhaupt kaum bestimmen.

Wenn wir nun die Dampfdruckkurve der Gemische der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 mit derjenigen der Gemische der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 (98% HNO_3, Kurve II, Fig. 1) vergleichen, sehen wir, dass mit dem bis 60% steigenden Schwefelsäuregehalt die Kurve I sich der Kurve II (Fig. 1) stark nähert, dieselbe aber nicht erreicht und, dass längs des ganzen niedersteigenden Teils der Kurve der Dampfdruck der Gemische der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 merklich geringer ist, als für die Gemische der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52. Erklären lässt sich diese Erscheinung selbstverständlich dadurch, dass die erstern Gemische eine gewisse Menge Wasser enthalten, welches den Dampfdruck der Salpetersäure erniedrigen muss.

Was den Stickstoffgehalt der Dämpfe betrifft, so kann man folgendes bemerken. Die Dämpfe der reinen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 enthalten nur 19·3% N, was einer Zusammensetzung von 86·82% HNO_3 + 13·18% H_2O oder ziemlich annähernd dem Molekularverhältnis $2\,HNO_3.H_2O$ entspricht. Ein Zusatz aber von nur 5% Schwefelsäure hat schon eine Steigerung des Stickstoffgehaltes der Dämpfe bis 22·45% zur Folge, d. h. derselbe entspricht schon der Zusammensetzung des Dampfes reiner Salpetersäure HNO_3 (22·23% N). Für alle übrigen Gemische schwankt der Stickstoffgehalt der Dämpfe in ziemlich engen Grenzen und ist ebenfalls nahe dem normalen Stickstoffgehalt;

nur für das Gemisch Nr. 10 und besonders Nr. 11 ist derselbe ein wenig höher, was sich leicht dadurch erklären lässt, dass bei einem verhältnismässig so grossen Schwefelsäuregehalt eine Dehydratisierung der Salpetersäure, unter Bildung einer gewissen Menge von Salpetersäureanhydrid, N_2O_5, stattfindet. Derselbe Umstand hat auch eine anomal grosse Verringerung des Dampfdruckes für das Gemisch Nr. 11 zur Folge.

Wie ersichtlich, ist die Wirkung eines Schwefelsäurezusatzes zu Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 dieselbe, wie die zu der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48. Das Wasser, welches in der Salpetersäure enthalten und in Form von mehr oder weniger beständigen Hydraten mit derselben verbunden ist, wird von der zugesetzten Schwefelsäure energisch absorbiert, infolgedessen steigt die Zahl der Moleküle der freien Salpetersäure bedeutend, und die Salpetersäure wird viel aktiver. Während reine Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 zur Darstellung irgend welcher technisch verwertbarer Nitrierungsprodukte ganz unbrauchbar ist, finden ihre Gemische mit einer genügenden Menge Schwefelsäure zur Bereitung verschiedener Arten löslicher Nitrozellulose, mit einem Stickstoffgehalt bis zu 12%, zur Bereitung von Pikrinsäure und anderer Produkte, Anwendung. Und obgleich der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 in Gemischen mit Schwefelsäure eine bedeutend geringere Reaktionsfähigkeit als der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48, bei derselben Zusammensetzung der Gemische, zukommen muss, wird es wahrscheinlich möglich sein, auch mit dieser schwächern Säure ebenso hoch nitrierte Produkte zu erhalten, wie mit der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48; das Gemisch Nr. 9 z. B., aus 30% Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 und 70% Schwefelsäure bestehend, entspricht der Zusammensetzung:

$$19{\cdot}61\%\ HNO_3 + 69{\cdot}98\%\ H_2SO_4 + 10{\cdot}41\%\ H_2O,$$

während nach den Versuchen von Lunge und Bebie[1]) unlösliches Pyroxylin mit einem Stickstoffgehalt von 13·2% sogar mit einer Mischung von folgender Zusammensetzung:

$$20{\cdot}49\%\ HNO_3 + 68{\cdot}30\%\ H_2SO_4 + 11{\cdot}20\%\ H_2O$$

bereitet werden kann, — beide Gemische unterscheiden sich, wie aus den angeführten Zahlen zu sehen ist, ziemlich wenig in ihrer Zusammensetzung.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1904.

Einfluss des Wassers auf Gemische von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bei der Beurteilung verschiedener Salpeterschwefelsäuregemische und ihrer Nitrationsfähigkeit muss auch die Wirkung des Wassers berücksichtigt werden, welches als eines der Produkte dieser Reaktion gebildet wird; eine Reihe von Versuchen, welche ich früher[1]) mit Gemischen von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48 angestellt hatte, zeigte mir, dass alle Gemische — von reiner Salpetersäure ausgehend bis zu dem Gemisch, welches den maximalen Dampfdruck gibt — in dieser Hinsicht sehr wenig beständig sind, denn ein verhältnismässig geringer Wasserzusatz (5—10%) hat schon eine bedeutende Dampfdruckerniedrigung zur Folge und beeinträchtigt dadurch natürlich auch die Reaktionsfähigkeit der Gemische. Deshalb sind auch alle Gemische, welche dem aufsteigenden Teile der Dampfdruckkurve entsprechen, zur Nitration in der Praxis sehr wenig geeignet, und es müssen zu diesem Zwecke Gemische, deren Zusammensetzung hinter dieser Grenze des maximalen Dampfdruckes liegt, gewählt werden.

Zur Bestätigung dieser Folgerungen an Gemischen der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4, wurde zu den Gemischen Nr. 8, 9 und 10 zu 10% Wasser zugefügt und der Dampfdruck von neuem bestimmt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1. Gemisch Nr. 8:
   Zusammensetzung: 26·01% HNO_3 + 60·16% H_2SO_4 + 13·83% H_2O.
   Dampfdruck 23·43 mm.
   Stickstoffgehalt der Dämpfe 22·12%.
   Zugegeben 9·25% Wasser.
   Neue Zusammensetzung: 23·60% HNO_3 + 54·59% H_2SO_4 + 21·81% H_2O.
   Dampfdruck 11·07 mm.
   Stickstoffgehalt der Dämpfe 21·4%.
2. Gemisch Nr. 9:
   Zusammensetzung: 19·91% HNO_3 + 69·98% H_2SO_4 + 10·41% H_2O.
   Dampfdruck 16·70 mm.
   Stickstoffgehalt der Dämpfe 22·42%.
   Zugefügt 9·15% Wasser.
   Neue Zusammensetzung: 17·70% HNO_3 + 63·16% H_2SO_4 + 19·14% H_2O.
   Dampfdruck 12·1 mm.
   Stickstoffgehalt der Dämpfe 22·31%.
3. Gemisch Nr. 10.
   Zusammensetzung: 13·16% HNO_3 + 79·84% H_2SO_4 + 7% H_2O.
   Dampfdruck 8·94 mm.
   Stickstoffgehalt der Dämpfe 22·89%.

[1]) Diese Zeitschr. **51, 5** (1905).

Zugefügt 9·1% Wasser:

Neue Zusammensetzung: 11·96% HNO_3 + 75·57% H_2SO_4 + 15·47% H_2O.
Dampfdruck 11·54 mm.
Stickstoffgehalt der Dämpfe 22·32%.

Wie die angeführten Zahlen zeigen, ist die Wirkung des Wassers auf das Gemisch Nr. 8, welches den grössten Dampfdruck hatte, am grössten, denn ein Zusatz von etwa 9% Wasser erniedrigt den Dampfdruck des Gemisches um die Hälfte. Auf das Gemisch Nr. 9 ist die Wirkung des Wassers ein wenig schwächer, und bei ungefähr demselben Wasserzusatz wird der Dampfdruck auf etwa 25% erniedrigt. Was endlich das Gemisch Nr. 10 betrifft, so wirkt der Wasserzusatz nicht nur nicht erniedrigend, sondern vergrössert den Dampfdruck von 8·94 auf 11·96 mm, wobei auch der Stickstoffgehalt der Dämpfe sich dem normalen für HNO_3 nähert. Wie daraus zu sehen ist, gehört dieses Gemisch schon in das Gebiet, in welchem die Dehydratation der Salpetersäure und Bildung des Salpetersäureanhydrids beginnt; der Wasserzusatz paralisiert die Wirkung der im Gemisch enthaltenen verhältnismässig grossen Menge Schwefelsäure und erhält die vorhandene Salpetersäure in ihrem ursprünglichen Zustande.

In den Grenzen zwischen der Zusammensetzung des Gemisches Nr. 9 und derjenigen des Gemisches Nr. 10 (30% und 20% Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4) muss auch die Zusammensetzung des Gemisches liegen, auf welches ein Wasserzusatz vollkommen ohne Wirkung ist, und in denselben Grenzen sind auch die Säuregemische zu suchen, welche zur Nitration mittels Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 am meisten geeignet sein werden.

Spezifisches Gewicht und spezifische Leitfähigkeit der Gemische von Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·4 mit konzentrierter Schwefelsäure.

Dieselben Gemische, welche zur Bestimmung des Dampfdruckes der Salpetersäure dienten, wurden zur Bestimmung der spezifischen Gewichte und der spezifischen Leitfähigkeit benutzt. Die Untersuchungsmethoden waren dieselben, wie für die Gemische mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 und 1·48; die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zur grössern Anschaulichkeit sind die spezifischen Gewichte und die spezifischen Leitfähigkeiten der verschiedenen Gemische in der beigefügten Zeichnung graphisch (Kurve III und IV, Fig. 1) dargestellt.

Die Kurve der spezifischen Gewichte ist nach ihrem Charakter

Nr.	Zusammensetzung in %: Salpetersäure 1·4	Schwefelsäure	Spez. Gewicht $S\frac{25°}{25°}$	Spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohmeinheiten bei 25°
0.	100·00	—	1·3970	0·4942
1.	94·8	5·19	1·4189	0·4484
2.	89·76	10·24	1·4403	0·3938
3.	80·21	19·79	1·4847	0·3143
4.	69·90	30·10	1·5375	0·2316
5.	60·06	39·94	1·5910	0·1694
6.	50·27	49·73	1·6481	0·1284
7.	39·84	60·16	1·7056	0·1078
8.	30·02	68·98	1·7730	0·1024
9.	20·16	79·84	1·8176	0·1011
10.	10·16	89·94	1·8615	0·1086
11.	5·08	94·92	1·8547	0·0999
12.	—	100·00	1·8441	0·0248

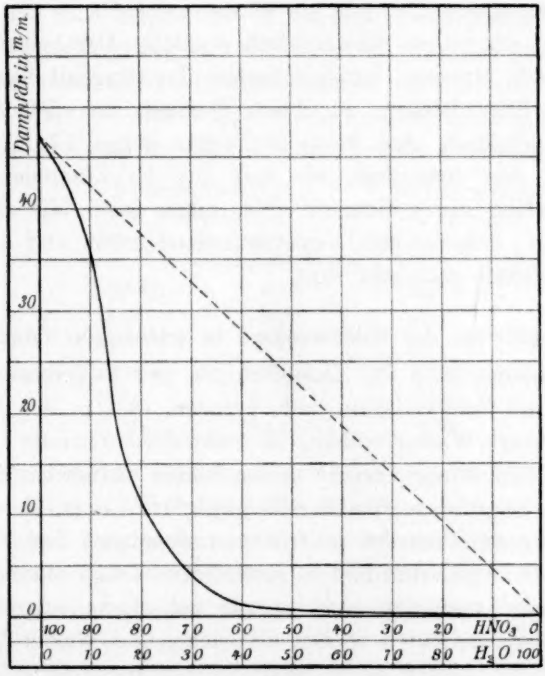


Fig. 2.

sehr analog der Kurve für Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·48[1]); zuerst vergrössert sich das spezifische Gewicht der Salpetersäure beim Zusatz der Schwefelsäure ziemlich regelmässig; bei etwa 10% Salpeter-

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 5 (1905).

säure erreicht es einen maximalen Wert 1·8615 und verringert sich alsdann bis zu dem spezifischen Gewicht der reinen Schwefelsäure 1·8441. Was das Entstehen des Maximums auf der Kurve der spezifischen Gewichte betrifft, so ist die Erklärung auch in diesem Falle dieselbe, wie für die Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 und 1·48; die Bildung des Maximums steht im Zusammenhange mit der Dehydratation der Salpetersäure bis zur Bildung des freien Salpetersäureanhydrids, N_2O_5.

Die Kurve der Leitfähigkeit, besonders in ihrer ersten Hälfte von der reinen Salpetersäure ausgehend, verläuft ziemlich regelmässig; mit wachsendem Zusatz der Schwefelsäure finden wir ein rasches Fallen der Leitfähigkeit, bei einem Gehalt von 25% Salpetersäure zeigt sie ein schwaches Minimum (0·1011), steigt dann von neuem und nach einem geringen Maximum, das mit dem Maximum des spezifischen Gewichtes zusammenfällt, fällt sie wieder rasch bis zu der spezifischen Leitfähigkeit der reinen Schwefelsäure (0·0248). Der bedeutende Unterschied in den Grössen der spezifischen Leitfähigkeit beim Übergang von reiner Schwefelsäure zu ihrem Gemisch mit 5% Salpetersäure erklärt sich dadurch, dass diese 5% schon gegen 1·75% Wasser enthalten, und dass ausserdem, wie man aus der Zusammensetzung der Dämpfe, welche dieses Gemisch gibt, sehen kann, die Schwefelsäure schon auf die Salpetersäure wasserentziehend wirkt, und dadurch auch ihre Leitfähigkeit gesteigert wird.

Dampfdruck der Salpetersäure in wässerigen Lösungen.

Die Untersuchung des Dampfdruckes der Salpetersäure in ihren Gemischen mit Schwefelsäure hatte ergeben, dass in den Fällen, wenn die Salpetersäure Wasser enthält, ein Schwefelsäurezusatz ihren Dampfdruck bedeutend erhöht; denn von den beiden Säuren hat die Schwefelsäure eine viel grössere Bindungsfähigkeit für Wasser, als die Salpetersäure, so dass zwischen den im System vorhandenen drei Verbindungen — Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäure — sich ein labiler Gleichgewichtszustand ausbildet, wobei sogar bei einem ungefähr gleichen Gehalt der beiden Säuren in den Gemischen das Wasser beinahe vollständig von der Schwefelsäure, unter Bildung beständiger Hydrate verschiedener Zusammensetzung, absorbiert wird. Da die Salpetersäure auf diese Weise von dem mit ihr verbunden gewesenen Wasser befreit wird, muss sich ihre Konzentration in den Gemischen vergrössern und auch ihr Dampfdruck merklich steigern. Infolgedessen war es von Interesse, den Einfluss näher zu bestimmen, welchen das Wasser auf

Salpetersäure bei ihrem in den weitesten Grenzen wechselnden Gehalt ausüben wird.

Zur Lösung dieser Frage wurde dieselbe Methode angewandt, welche ich bei der Untersuchung der Salpeterschwefelsäuregemische benutzt hatte — die Bestimmung des Dampfdruckes und der Zusammensetzung der Dämpfe. Und obgleich der Dampfdruck der drei Säuren, vom spezifischen Gewicht 1·52, 1·48 und 1·4, schon in den frühern Versuchen bestimmt war, wurde eine neue Versuchsreihe vorgenommen, um gleichmässigere und vergleichbarere Resultate zu erhalten. Zur genauern Bestimmung der Zusammensetzung der Säuren wurde nach der Dampfdruckbestimmung das spezifische Gewicht bei 15° und in einigen Fällen auch der Stickstoffgehalt mittels des Nitrometers bestimmt. Durch die konzentriertern Salpetersäurelösungen wurde vor der Dampfdruckbestimmung reine trockene Luft bis zur völligen Farblosigkeit durchgeblasen, um sie von den niedrigern Stickstoffoxyden nach Möglichkeit zu befreien; Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·52 gelang es übrigens nicht, trotz des grossen durchgeleiteten Luftvolumens, vollkommen farblos zu erhalten, so dass sie während der Versuche eine hellgelbe Färbung beibehalten hatte. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Spez. Gew. $S\frac{15°}{4°}$	Zusammensetzung in Gewichts-%		Dampfdruck von HNO_3 bei 15°	Stickstoffgehalt der Dämpfe
	HNO_3	H_2SO_4		
1·5100	98·00%	2·00	46·2 mm	23·75%
1·4970	92·93	7·07	42·6	23·5
1·487	88·65	11·35	29·7	23·05
1·462	82·10	17·90	16·64	22·62
1·453	78·10	21·90	9·40	22·52
1·400	65·30	34·70	1·90	19·32

Dieselben Resultate sind auf der beigefügten Zeichnung (Fig. 2) graphisch dargestellt. Wenn wir die äussersten Punkte der Kurve, welche der reinen Salpetersäure und dem reinen Wasser entsprechen, durch die gerade (punktierte) Linie verbinden, sehen wir, dass die Dampfdruckkurve stark konkav ist und bedeutend unter dieser Geraden liegt. Dieser Umstand zeigt deutlich, dass ein Wasserzusatz zur Salpetersäure eine bedeutende Verringerung der Anzahl der freien Moleküle HNO_3 hervorruft, infolge der Bildung von komplizierten und wenig flüchtigen Hydraten, in denen eine verhältnismässig geringe Menge Wasser zugleich mehrere Moleküle Salpetersäure zu binden imstande ist. Wie aus der Kurve zu sehen ist, bewirkt der Zusatz der ersten 35% Wasser ein besonders scharfes Fallen des Dampfdruckes um etwa 80

bis 90% des Dampfdruckes der reinen Salpetersäure; bei einem Wassergehalt von etwa 35% wird der Dampfdruck der Salpetersäure schon sehr unbedeutend und übersteigt nicht 2 mm.

Die mitgeteilten Resultate erklären auch vollkommen, weshalb reine Salpetersäure, auch die allerstärkste, an und für sich zur Darstellung irgend welcher hoch nitrierter Produkte nicht dienen kann; das gleich zu Anfang der Nitrierung sich ausscheidende Wasser wirkt auf die Salpetersäure ein und schwächt sogleich merklich ihre Reaktionsfähigkeit. Das einzige Mittel, während der ganzen Dauer der Nitration die anfängliche Konzentration und die Eigenschaften der Salpetersäure zu bewahren, besteht im Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, wie es in der Laboratoriumpraxis und im technischen Betrieb geschieht, oder irgend welcher anderer wasserentziehender Mittel.

Chemisches Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.

Zur Theorie des Reststroms.

(Nach Versuchen von Herrn **Merriam.**)

Von

W. Nernst und **E. S. Merriam.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Bekanntlich bleibt, wenn wir die Spannung an den Elektroden einer elektrolytischen Zelle erheblich unterhalb der Zersetzungsspannung halten, ein wenn auch nur schwacher Strom übrig, der sogenannte Reststrom. Nachdem Helmholtz bereits 1873 erkannt hatte, dass Spuren gelösten Wasserstoffs oder Sauerstoffs in angesäuertem Wasser einen Reststrom auch bei beliebig kleinen elektromotorischen Kräften dauernd zu unterhalten vermögen, gab der eine von uns einen Weg an, um denselben in obigen und ähnlichen Fällen quantitativ zu berechnen[1]). Für den stationären Zustand, mit dem wir uns im folgenden ausschliesslich beschäftigen wollen, gilt nämlich die einfache Beziehung, dass der Reststrom den hinzudiffundierenden Mengen des Depolarisators elektrochemisch äquivalent sein muss. Bedeutet daher c_0 die durch die Versuchsbedingungen konstant erhaltene Konzentration des Depolarisators, und erstreckt sich das Diffusionsgefälle auf die Länge l und den (konstant vorausgesetzten) Querschnitt q, so diffundiert, da im stationären Zustande das Konzentrationsgefälle linear sein muss, in der Sekunde die Menge des Depolarisators:

$$S = q \frac{D}{86400} \frac{c_0 - c}{l},$$

worin $\frac{D}{86400}$ den auf die Sekunde reduzierten Diffusionskoeffizienten in der üblichen Zählung (qcm, Tag^{-1}) und c die Konzentration an der Elektrode bedeutet. Der Reststrom wird also:

$$i = \frac{S}{a},$$

worin a das elektrochemische Äquivalent der bei der Einheit der Konzentration im ccm enthaltenen Stoffmenge bezeichnet.

[1]) Vgl. darüber Salomon, Diese Zeitschr. **24**, 54 (1897).

Wenn also, wie im folgenden immer vorausgesetzt wird, die elektromotorische Kraft hinreichend gross[1]) ist, um an der Elektrode eine im Verhältnis zu c_0 verschwindend kleine Konzentration c hervorzubringen, und wenn anderseits dieselbe nicht so gross gewählt wird, dass neue elektrolytische Erscheinungen auftreten können, so ergibt sich die Stromintensität unabhängig von der elektromotorischen Kraft. Dies gewiss überraschende Ergebnis wurde von Salomon (loc. cit.) bei seinen Versuchen, bei denen Silbernitrat als Depolarisator diente, vollkommen bestätigt. Bei der numerischen Berechnung hatte sich allerdings ein Irrtum eingeschlichen, den Jahn[2]) aufdeckte; es zeigte sich dann, dass die berechneten Stromintensitäten etwa fünfzehnmal kleiner als die beobachteten waren, so dass in dieser Beziehung ein Widerspruch zwischen Theorie und Versuch bestehen blieb.

Ähnliche Resultate fand Danneel[3]), der Wasserstoff, Sauerstoff und Jod als Depolarisator verwandte. Nachdem eine sehr ausführliche Untersuchung von Cottrell[4]) über den Reststrom zur Klärung dieser Frage, soweit wir sehen, ohne Resultat geblieben war, gelang es endlich U. Grassi[5]), die Ursache der Diskrepanz aufzuklären. Durch Konvektionsströmungen im Innern des Elektrolyts wird nämlich, wie Grassi zeigte, die Diffusion sehr vergrössert, und als er diese Störungen ausschloss, erhielt er relativ recht genau, d. h. bis auf wenige Prozente, die von der Theorie geforderten Absolutwerte[6]).

Zur weitern experimentellen Verfolgung des Gegenstandes empfahl sich eine Versuchsanordnung, die bereits vor Grassis Arbeit mit Erfolg zur Untersuchung elektrochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten auf den Vorschlag des einen von uns benutzt worden war[7]). Dieselbe besteht in der Verwendung einer kleinen, stark gerührten Elektrode, der eine zweite grosse konstante Elektrode gegenüber gestellt wird. Man kann dann die einfache Annahme machen, die ja von vornherein naheliegt und auch durch die Versuche Brunners als zulässig erwiesen wurde, dass die Konzentration in fast dem ganzen elektrolytischen Troge kon-

[1]) Bekanntlich genügen dazu bereits Spannungen von sehr geringem Betrage (0·1—0·2 Volt).

[2]) Diese Zeitschr. **25**, 365 (1898).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 227 (1897).

[4]) Diese Zeitschr. **42**, 386 (1902).

[5]) Diese Zeitschr. **44**, 460 (1903).

[6]) Herr Grassi behandelte das Reststromproblem auf meine Veranlassung; doch möchte ich noch besonders betonen, dass die Aufdeckung dieser unerwarteten Fehlerquelle sein ausschliessliches Verdienst ist. (*W. N.*)

[7]) Brunner, Diese Zeitschr. **47**, 84 (1904).

stant bleibt, und dass die Diffusion lediglich durch eine dünne, der Elektrode adhärierende Schicht erfolgt. Letztere bleibt bei konstant erhaltener Rührungsgeschwindigkeit hinreichend konstant, so dass der Diffusionsweg genügend gut definiert ist. Als Formel für den Reststrom folgt somit, wenn δ die Dicke jener Schicht und O die Oberfläche der Elektrode bedeutet:

$$i = \frac{DO}{86400} \cdot \frac{c_0}{a\delta} \cdot \qquad (1)$$

Der grosse Vorteil dieser Methode besteht darin, dass der stationäre Zustand sich sehr rasch einstellt, was natürlich für die Ausführung derartiger Messungen eine gewaltige Vereinfachung bedeutet.

Versuchsanordnung.

Ein Becherglas von etwa 600 ccm Inhalt war mit einem gut schliessenden Holzdeckel versehen. Gegenüber der durch einen Schnurlauf in Rotation zu versetzenden Platinspitze befand sich eine grosse als konstant anzusehende zweite Platinelektrode, die übrigens zur Sicherheit bezüglich der Konstanz noch mit einer seitlich angesetzten (in der Figur weggelassenen) Wasserstoffelektrode verglichen werden konnte. Gemessen wurde die Spannung zwischen den beiden Elektroden und die entsprechende Stromintensität. Indem wegen aller weitern Einzelheiten auf die demnächst erscheinende Göttinger Dissertation verwiesen sei, seien nunmehr die Versuchsergebnisse mitgeteilt, die sich sämtlich auf eine Temperatur von 18° beziehen.

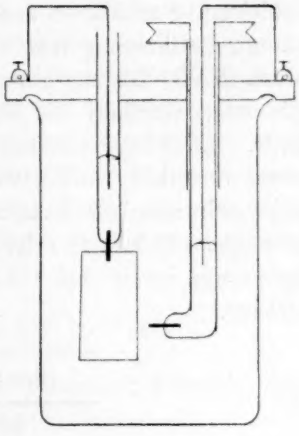


Fig. 1.

Einfluss der Rührgeschwindigkeit.

Dieselbe wurde bei Benutzung einer normalen, mit etwas *HCl* angesäuerten Jodkaliumlösung, die im ccm 0·00083 g freies Jod enthielt, gemessen. Die Rührgeschwindigkeiten R bedeuten stets Umdrehungen der Platinspitze pro Minute.

In der letzten Kolumne befinden sich die nach untenstehender Formel berechneten Werte der Stromstärke. Als Exponent der Rührgeschwindigkeit ist 0·6 eingesetzt; Brunner findet den nur wenig abweichenden Wert von $^2/_3$. Jedenfalls zeigt die Tabelle, dass sich mit

genügender Sicherheit alle Messungen auf einen Normalwert der Rührgeschwindigkeit reduzieren lassen, als welcher 400 gewählt wurde.

Tabelle 1.

R	$i \cdot 10^6$	
	beob.	berechn.
195	8·0	8·1
220	8·7	8·7
257	9·6	9·6
293	10·5	10·4
344	11·5	11·4
413	12·7	12·8
453	13·2	13·5
563	15·3	15·4
578	15·6	15·6

$$i = 0{\cdot}344\ R^{0{\cdot}6} . 10^{-4}.$$

Eichung mit Silbernitrat.

In der Gleichung (1) ist δ, die Dicke der am Platin adhärierenden Schicht, nur annähernd aus den Messungen Brunners bekannt; zur genauern Bestimmung wurde der Apparat daher mit Silbernitrat in 0·35-norm. KNO_3-Lösung geeicht, mit welcher Substanz ja auch Grassi, wie oben erwähnt, die theoretisch geforderten Absolutwerte erhalten hatte. Allerdings konnten nur sehr verdünnte Lösungen von Silbernitrat verwandt werden, weil andernfalls die rotierende Platinspitze infolge schwammiger Metallabscheidung zu rasch ihre Oberfläche vergrösserte. Tabelle 2 zeigt das Ansteigen der Stromintensität mit der Spannung; bereits bei 0·1 Volt ist der konstante Endwert (2·70) nahe erreicht.

Tabelle 2.

Spannung	$i \cdot 10^6$
0·04	1·95
0·10	2·64
0·14	2·74
0·20	2·70
0·27	2·70
0·34	2·80

In Tabelle 3 befinden sich in der zweiten Kolumne die Werte von c_0 (hier, wie im folgenden, gezählt in g pro ccm); in der vorletzten Kolumne befinden sich die auf die Rührgeschwindigkeit von 400 reduzierten Werte der Stromintensität i_0. In der letzten Kolumne befinden sich die nach der Gleichung:

$$i = 2{\cdot}24\, c_0 \qquad (2)$$

berechneten Werte der Stromintensität.

Tabelle 3.

R	c_0	$i.10^6$	$i_0\,10^6$ beob.	$i_0\,10^6$ ber.
347	0·00000119	2·7	2·94	2·68
347	0·00000306	6·75	7·35	7·10
347	0·00000527	10·7	11·65	11·8
337	0·0000094	19·1	21·2	21·2
342	0·0000115	23·3	25·6	25·8
342	0·0000205	44·5	47·0	46·0

Vergleichen wir (1) und (2), so wird:

$$\frac{DO}{86400\,a\,\delta} = 2{\cdot}24.$$

Der Diffusionskoeffizient des Silbernitrats ist bei Gegenwart von viel Kaliumnitrat ausschliesslich durch die Beweglichkeit des Silberions gegeben, d. h. es wird:

$$D = 0{\cdot}04485\,\frac{u}{2} = 1{\cdot}249;$$

dies Resultat steckt bereits implicite in den von Salomon benutzten Formeln, es folgt übrigens auch aus dem von Bose und Abegg[1]) abgeleiteten Satze, dass die Diffusion eines Elektrolyts in der Lösung eines grossen Überschusses eines zweiten Elektrolyts mit einem gemeinsamen Ion lediglich durch die Beweglichkeit der andern Ionenart bestimmt wird.

Die von der Theorie geforderte Proportionalität zwischen Konzentration und Strom lässt wohl nichts zu wünschen übrig. Die Dicke der Diffusionsschicht berechnet sich, da die Oberfläche der rotierenden Elektrode 0·207 qcm betrug, zu:

$$\delta = \frac{0{\cdot}207\,.\,1{\cdot}25}{86400\,.\,0{\cdot}00176\,.\,2{\cdot}24} = 7{\cdot}6\,.\,10^{-4}\,\text{cm}.$$

Brunner fand bei seiner erheblich weniger intensiven Rührung entsprechend höhere Werte (20 bis $50\,.\,10^{-4}$ cm).

Reststrom mit Halogenen.

In Tabelle 4 sind die Resultate verzeichnet, welche mit Jod, Brom und Chlor erhalten wurden. Die freien Halogene befanden sich in mit etwas *HCl* angesäuerten normalen Lösungen ihrer Kaliumsalze. Die Diffusionskoeffizienten sind wohl nur annähernd bekannt, zumal Bildung von Komplexionen (J_3 usw.) störend hinzukommt; es wurden nach Euler[2]) folgende Werte von D eingesetzt:

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 551 (1899).
[2]) Wied. Ann. **63**, 273 (1897).

	J_2	Br_2	Cl_2
D =	0·6	0·9	1·4
a =	0·001313	0·000 828	0·000367
i =	$i_0 . 1{\cdot}44$	$i_0 . 3{\cdot}42$	$i_0 . 12{\cdot}0$

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten des Reststroms ist wohl in Tabelle 4 hinreichend bei Jod und Brom; bei Chlor sind die beobachteten Werte erheblich kleiner, als die berechneten, doch nahm hier der Reststrom, offenbar infolge der starken Verdunstung des Chlors, ziemlich rasch ab, was die starken Differenzen wohl grossenteils erklären dürfte. Zur Beurteilung der Güte der Übereinstimmung darf man natürlich nicht vergessen, dass es sich hier, wie in allen Fällen, um die absolute Berechnung von Stromintensitäten aus Diffusionsgeschwindigkeiten handelt.

Tabelle 4.

Depolarisator	R	c	$i . 10^4$	$i_0 . 10^4$ beob.	$i_0 . 10^4$ ber.
J_2	316	0·000195	2·45	2·84	2·81
„	378	0·000346	5·27	5·50	4·98
„	488	0·00083	14·6	13·0	12·0
Br_2	413	0·000297	8·6	8·4	10·1
„	199	0·00037	7·0	10·7	12·6
„	405	0·00037	11·7	11·6	12·6
„	412	0·00048	13·7	13·4	16·4
„	475	0·000522	17·4	15·7	17·9
Cl_2	419	0·0000364	2·6	2·53	4·37
„	268	0·0000521	3·3	4·2	6·25
„	396	0·000232	19·5	19·7	27·8

Oxydations- und Reduktionsmittel.

In Tabelle 5 befinden sich die mit Kaliumpermanganat in ca. 2-norm. H_2SO_4 erhaltenen Zahlen. Es ist hier aus den schon oben angegebenen Gründen für den Diffusionskoeffizient der Wert einzusetzen, welcher der Beweglichkeit des MnO_4-Ions[1]) entspricht. Somit wird:

$$D = 1{\cdot}18, \qquad a = 0{\cdot}000328, \qquad i_0 = 11{\cdot}4\,c.$$

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist wohl bemerkenswert, zumal Rührgeschwindigkeit wie Konzentration innerhalb sehr weiter Grenzen variiert wurden.

[1]) Nach Bredig (Diese Zeitschr. **13**, 232. 1894) berechnet sich 52·6 für die Beweglichkeit. Da Schwefelsäure in grossem Überschusse vorhanden war, so handelt es sich um die Diffusion von Übermangansäure bei Gegenwart von Wasserstoffionen, d. h. es ist nur die Beweglichkeit ihres Anions massgebend.

Tabelle 5.

R	c	$i \cdot 10^4$	$i_0 \cdot 10^4$ beob.	$i_0 \cdot 10^4$ ber.
323	0·0000665	7·05	8·0	7·6
453	0·000129	16·8	15·6	14·7
275	0·000202	21·5	27·0	23·0
392	0·000332	41·4	41·8	37·9
275	0·000341	36·4	45·8	38·8
302	0·00037	37·0	43·8	42·3
410	0·00512	64·0	630	585

Bei einer Reihe weiterer Depolarisatoren ($H_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, $FeSO_4$, K_3FeCy_6, K_4FeCy_6, $SnCl_2$, $H_2S_2O_8$) ergaben sich die Ströme einerseits viel kleiner, als der Theorie entspricht, und anderseits war der Einfluss der Rührgeschwindigkeit gering. Offenbar erfolgt hier, wie ja wohl auch in einzelnen Fällen (z. B. $KClO_3$) von vornherein klar, die Reduktion, bzw. Oxydation an der rotierenden Platinspitze mit einer im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit kleinen oder wenigstens damit kommensurablen Geschwindigkeit.

In noch höherm Masse traf dies für den chemisch sehr trägen Sauerstoff zu; selbst bei Wasserstoff blieben die Werte erheblich hinter der Berechnung zurück, und nur bei einer gut platinierten Spitze fand wenigstens eine Annäherung an den theoretischen Wert statt. Es sei auf die hier obwaltenden sehr eigentümlichen Verhältnisse[1]) nicht weiter eingegangen, da dieselben besonders wegen der zweifellos sehr bedeutenden Wichtigkeit für den weitern Ausbau der Theorie der galvanischen Polarisation noch näher untersucht werden sollen. Dass ein Zurückbleiben des Reststroms in solchen Fällen hinter dem theoretischen Werte im Lichte der von mir entwickelten, von Brunner erweiterten und experimentell geprüften Theorie nicht nur nichts Überraschendes bietet, sondern geradezu zu erwarten waren, sei hier nur deshalb betont, weil die erwähnte Theorie ganz neuerdings so auffällige Missverständnisse hervorgerufen hat (vgl. eine demnächst erscheinende Mitteilung).

Der Reststrom in neutraler Lösung.

Polarisiert man zwei praktisch unpolarisierbare Wasserstoffelektroden in neutraler Lösung, so wird die Lösung bekanntlich in der Nähe der Kathode alkalisch, in der Nähe der Anode sauer. Die hierdurch hervorgerufene Säure-Alkalipolarisation, die durch den Ausdruck:

[1]) Näheres findet sich in der Dissertation.

$$\varepsilon = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

(c_1 und c_2 die Wasserstoffionenkonzentrationen an den beiden Elektroden) gegeben ist, wird um so grösser werden, je näher die Lösung dem Neutralitätspunkte liegt.

Der Versuch hat die vorstehenden Erwägungen in sehr auffallender Weise bestätigt: derselbe wurde in der Weise ausgeführt, dass zwei rotierende Spitzen, wie oben beschrieben, anstatt einer verwandt wurden. Als Elektrolyt diente 0·4-norm. Kaliumnitratlösung, der eine bekannte kleine Menge von Salzsäure zugesetzt wurde, und durch die Wasserstoff perlte. Anstatt Platinspitzen erwiesen sich hier, um die Konzentrationsänderungen des okkludierten Wasserstoffs möglichst einzuschränken, und um daher den Effekt der Säure-Alkalipolarisation möglichst rein zu bekommen, vorteilhafter Palladiumelektroden. Als elektrolysierende Kraft wurden 0·07 Volt verwandt. Indem wegen der erhaltenen Zahlenwerte und sonstiger weiterer Einzelheiten auf die demnächst erscheinende Dissertation verwiesen sei, begnügen wir uns hier mit der beistehenden graphischen Aufzeichnung der Versuchsresultate (Fig. 2).

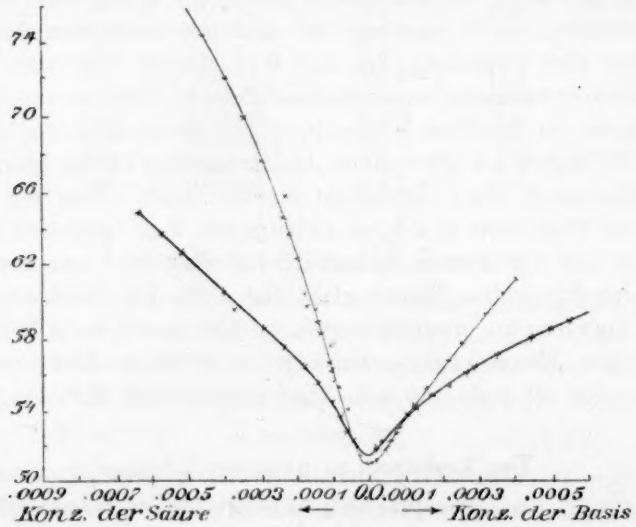


Fig. 2.

Als Abszissen dienen die Konzentrationen an Säure, bzw. Alkali, als Ordinaten sind die beobachteten Stromintensitäten aufgetragen. Die dünn ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Neutralisation von Salzsäure durch Natronlauge, die stark ausgezogene Kurve bezieht sich auf

die Neutralisation von Essigsäure durch Ammoniak. Beide Kurven zeigen ein sehr scharf markiertes Minimum, welches offenbar dem Punkte völliger Neutralisation (gleicher Konzentration von Wasserstoff- und Hydroxylionen) entspricht. Da die Galvanometerempfindlichkeit noch sehr gesteigert werden kann, so dürfte auf diesem Wege eine Bestimmung des Neutralpunktes mit ausserordentlicher Schärfe möglich sein.

Der mit Phenolphtaleïn als Indikator gefundene Neutralitätspunkt ergab sich noch gerade merklich nach rechts verschoben, in Übereinstimmung mit den Befunden von Salesski und Fels[1]), wonach der Farbenumschlag bei einer Wasserstoffkonzentration von $10^{-7.7}$, somit einer Hydroxylkonzentration von $10^{-6.3}$, erfolgt.

Die stark ausgezogene Kurve enthält die Resultate bei der Neutralisation von Essigsäure durch Ammoniak. Verdünnte Lösungen von Salzsäure liefern einen mehr als doppelt so grossen Reststrom, als solche von Essigsäure; wie zu erwarten, findet also eine Depolarisation im Verhältnis etwa der Diffusionsgeschwindigkeit unter den betreffenden Versuchsbedingungen statt. Ferner diffundiert Natriumhydroxyd erheblich rascher[2]), als das wenig dissociierte Ammoniak, und so findet sich denn auch in einiger Entfernung vom Neutralitätspunkte der Reststrom in verdünnten Lösungen von Natriumhydroxyd erheblich grösser, als in solchen von Ammoniak. In dem Neutralitätspunkte selber verwischen sich, wie zu erwarten, die Unterschiede fast vollständig.

Ein Einfluss der Dissociationsgeschwindigkeit schwacher Basen oder schwacher Säuren, welche den Reststrom hätte verkleinern müssen, verrät sich also bei diesen Versuchen nicht. Die weitere Verfolgung dieser hier nur kurz beschriebenen Versuche verspricht für die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit von Säuren, vielleicht auch für die Frage nach der Dissociationsgeschwindigkeit des reinen Wassers und wohl noch in mehrfacher anderer Hinsicht interessante Resultate.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind kurz folgende:

1. Durch Benutzung einer exzentrisch rasch rotierenden Elektrode wird der Reststrom einer schnellen und sichern Bestimmung zugänglich.

2. In den Fällen, in welchen der benutzte Depolarisator rasch im Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit reagiert, ist der Reststrom ein

[1]) Vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, 214.

[2]) Auch hier ist wiederum, da KNO_3 in grossem Überschuss zugegen war, lediglich die Beweglichkeit des Hydroxylions massgebend.

reines Diffusionsproblem, und es wird daher eine genaue Berechnung zugänglich.

3. Diese Theorie — und damit zugleich die Nernst-Brunnersche Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen — liess sich experimentell gut verifizieren.

4. In den Fällen, in denen der Depolarisator langsam reagiert, wird der Reststrom kleiner; gleichzeitig verschwindet mehr oder weniger der Einfluss der Rührgeschwindigkeit der Elektrode.

5. Nach der gleichen Methode lässt sich der Reststrom der Säure-Alkalidepolarisation untersuchen; man gelangt so zu einer scharfen Bestimmung des Neutralitätspunktes.

Berlin, Juli 1905.

Referate.

22. Über Beziehungen der Schmelzbarkeit und der chemischen Zusammensetzung der Tone von Th. Ludwig (Tonindustrie-Zeitung, **1904**, Nr. 63). Verf. gibt auf Grund von 85 Analysen und Schmelzpunktsbestimmungen von Tonen eine Kurventafel, welche den (letzten) Schmelzpunkt eines Tones als Funktion seiner Zusammensetzung darstellt. Als Abszisse dient ihm das molare Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3$, als Ordinate die Molsumme der sogen. „Flussmittel", d. h. der in kleiner Menge verhandenen Mengen CaO, HgO, K_2O, FeO, Fe_2O_3, TiO_2 usw. Er verbindet nun im Diagramm die Punkte gleicher Schmelzbarkeit und findet so die Schar von Isothermen, welche er sucht. In dem untersuchten Gebiet (die Mehrzahl der Versuche bezieht sich auf Tone mit 1·5—3·5 Molen SiO_2 pro Mol Al_2O_3 und mit 0·05—0·35 Molen Flussmittel pro Mol Al_2O_3) erweisen sich diese Isothermen von sehr einfacher Gestalt, nämlich als annähernd gerade Linien, die in der Tafel von rechts unten nach links oben (gleichzeitige Steigerung des Kieselsäure- und Flussmittelgehalts) ungefähr parallel verlaufen. Verf. liess sich bei der Konstruktion seines Diagramms, das von bedeutendem praktischen Nutzen zu sein scheint, von den Lehren der allgemeinen Chemie in sachgemässer Weise leiten, welche im vorliegenden Falle dazu führen, alle in untergeordneter Menge vorhandenen Bestandteile (die Flussmittel) wie einen einzigen zu behandeln, nämlich als gelöste Substanz RO dem Lösungsmittel, welches durch das Kieselsäure—Tonerdegemisch vorgestellt wird, gegenüberzustellen.

Es dürfte lohnend sein, die Daten des Verf. auf das, allen andern Darstellungsarten überlegene, Dreiecksdiagramm (mit den Komponenten: SiO_2, Al_2O_3, RO) umzurechnen. Vermutlich würden sich daraus interessante Schlüsse ziehen lassen über die Natur der mit der Schmelze in Berührung befindlichen Bodenkörper (Tonerdesilikate). Die einfache Gestalt der Isothermen deutet darauf hin, dass in dem untersuchten Gebiet stets der nämliche Bodenkörper vorhanden ist, was freilich überraschend wäre. *Baur.*

---

23. Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs von H. Euler (Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 93—96. 1904). Das Potential von Nickelelektroden ist in hohem Grad von ihrer Vorgeschichte abhängig, so dass es schwer ist, Nickelelektroden reproduzierbar herzustellen. Verf. gibt an, dass ein bestimmter und reproduzierbarer Wert erhalten wird, wenn man reines Nickel mit rauher, körniger Oberfläche kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, hierauf in normaler Nickelsulfatlösung abwechselnd anodisch und kathodisch polarisiert und schliesslich 4—6 Tage lang in luftfreier Nickelsulfatlösung stehen lässt. Solches Nickel hat gegen normale Nickelsulfatlösung das Potential — 0·094 Volt. (Das umkehrbare elektrolytische Potential des Nickels scheint dies nicht zu sein. Nach den inzwischen erschienenen Untersuchungen von Muthmann und Fraunberger

liegt letzteres noch um einige Zehntel Volt höher. Der Ref.) Anhangsweise wird mitgeteilt, dass Tellurelektroden je nach ihrer Herkunft recht schwankende Potentiale zeigen. *Baur.*

---

24. **Das Verhalten von Silikaten im Schmelzflusse** von M. Vučnik (Centralbl. f. Min., Geol. u. Paläont. **1904**, 295). Nachdem Dölter an einer Reihe von Silikatgemengen gefunden hatte, dass die Temperaturen von deren Erweichung sich annähernd nach der Gesellschaftsrechnung aus den Schmelzpunkten der Komponenten berechnen lassen, während Meyerhoffer darauf hinwies, dass, abgesehen von Überkaltungserscheinungen, binäre Silikatgemenge den Regeln der eutektischen Punkte sich unterworfen zeigen müssten, beschafft Verfasserin neues Versuchsmaterial zur Klärung dieser Angelegenheit, welche allerdings inzwischen durch die Veröffentlichungen J. H. L. Vogts eine im wesentlichen erschöpfende Behandlung erfahren hat.

Obwohl Verfasserin eingangs als Arbeitsgrundsatz ausspricht, zunächst binäre Gemenge zu untersuchen, fällt ihre Wahl nachmals doch fast nur auf Paare von Mineralien, deren Schmelzen von ternärer (oder noch höherer) Beschaffenheit sind. — Die Operationen bestehen teils im Schmelzen von in wechselnden Verhältnissen zusammen verriebenen Paaren von Silikaten (Mineralien), aus denen Tetraeder geformt werden, deren Niederschmelzen im liegenden elektrischen Ofen beobachtet wird. (Es kommt hierbei darauf an, den letzten Schmelzpunkt zu notieren. Der Ref.) In ähnlicher Weise wird das beginnende Schmelzen an kantigen Stücken rasch erkalteter (glasiger) gemischter Schmelzen beobachtet. Diese Erweichungstemperaturen sind indessen für die Frage nach dem Verlauf der (kristallinen) Erstarrungskurve nicht zu verwerten. Ausserdem werden gemischte Schmelzen langsam gekühlt und die Ausscheidungsfolge der kristallinen Bestandteile mit oder ohne Impfen am mikroskopischen Dünnschliff verfolgt.

An Ergebnissen erhalten wir: Gemenge von Anorthit und Magnetit erstarren zu Spinell, Anorthit und glasiger Grundmasse. Anorthit und Hedenbergit geben Magnetit, Augit, Anorthit. Albit und Hedenbergit geben Plagioklas, eisenreichern Hedenbergit und Glasbasis. Aus Leucit und Akmit entsteht Magneteisen, Leucit und Glasbasis. Olivin und Albit geben Magnetit, Eisenglanz und Labrador. Orthoklas und Akmit zersetzen sich zu Magnetit und Glas. Diopsid und Albit erstarren glasig. — Was die bezüglichen Schmelzkurven anlangt, so zeigen dieselben wegen der verwickelten Natur der Schmelzen mannigfaltigere Gestalten, als die Theorie für binäre Mischungen aus zwei hylotrop schmelzenden Bestandteilen voraussieht. *Baur.*

---

25. **Über die Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten** von W. Nernst und A. Lessing (Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen **1902**, Heft 2). Die Verff. unternehmen es, die Anschauung, dass Reduktionsmittel eine eingetauchte unangreifbare Elektrode mit Wasserstoff beladen, dadurch zu prüfen, dass sie die Diffusion des abgeschiedenen Wasserstoffs elektromotorisch nachzuweisen versuchen. Zu diesem Zweck orientieren sie sich über die Diffusion des elektrolytisch an Platin und Palladium abgeschiedenen Wasserstoffs durch Wiederholung der entsprechenden Versuche von Helmholtz. Zwar können sie dessen Angaben über die Wanderung der Wasserstoffpolarisation durch Platinfolie von 0·036 mm Dicke bestätigen, da aber die entsprechende Erschei-

nung bei dickern Platinblechen ausbleibt, so schliessen sie, dass bei jenen dünnen Platinfolien stets Poren vorhanden sind, durch welche Diffusion vorgetäuscht wird. Dagegen gelingen die Diffusionsversuche mit Palladiumblechen von 0·2, 0·6 und 1·0 mm Dicke, und zwar gehorcht hier die Wanderung des Wasserstoffs und damit der Polarisation dem Zeitgesetz der Diffusion. Nachdem dies festgestellt war, wurden die analogen Versuche mit einem Reduktionsmittel ausgeführt. Es wurde dazu Kaliumkobaltocyanür gewählt, und es konnte gezeigt werden, dass in der Tat die durch Reduktionsmittel erzeugten Potentiale sich bezüglich der Diffusionsfähigkeit wie direkt durch Wasserstoff hervorgerufene Potentiale verhalten.

Baur.

---

26. Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen von W. Nernst (Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen **1904**, Heft 4). Bei den Versuchen von Muthmann und Hofer, das Gleichgewicht zwischen Stickoxyd mit Stickstoff und Sauerstoff zu bestimmen, ist die Bestimmung der Temperatur des Reaktionsraums, einer elektrischen Flamme, zu niedrig ausgefallen. Verf. stellt daher zur Gewinnung der fraglichen Konstanten neue Versuche an, welche im Durchleiten von Luft durch elektrisch geheizte, glühende Röhren von Platin, bzw. Iridium bestehen, deren Temperatur photometrisch genau ermittelt werden konnte. Es ergibt sich als wahrscheinlichste Gleichgewichtskonzentration x ccm NO pro Liter Luft bei den absoluten Temperaturen 2033 und 2195, bzw.: $x = 6{\cdot}4$ und $x = 9{\cdot}7$. Hieraus berechnet sich die Wärmetönung der Reaktion zu 45600 kal., während in guter Übereinstimmung damit kalorimetrisch 43200 kal. gefunden werden. Im Anschluss daran macht Verf. bei der absoluten Temperatur 1811° Messungen der Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds, aus denen er als wahrscheinlichsten Wert für die Gleichgewichtskonzentration $x = 3{\cdot}7$ ccm NO pro Liter Luft ableitet. Schliesslich entnimmt Verf. den Explosionsversuchen von Bunsen und Langen als wahrscheinlichsten Gleichgewichtswert bei der absoluten Temperatur 3200° eine Stickoxydkonzentration von 50 ccm NO pro Liter Luft.

Wählt man nun 0·98 Vol.-% Stickoxyd bei 2200° abs. als Grundlage, so ergibt sich unter Benutzung der Wärmetönung, 43200 kal, für die Abhängigkeit der Vol.-% x Stickoxyd im Gleichgewicht mit Luft von der absoluten Temperatur T nach einigen rechnerischen Vereinfachungen die folgende Interpolationsformel:

$$\log \frac{x}{40{\cdot}8\,(1 - 0{\cdot}0152\,x)} = \log 0{\cdot}0249 - 2{\cdot}141\,\frac{2200 - T}{T},$$

welche, wie der folgende Vergleich zeigt, mit dem vorstehenden experimentellen Material in vortrefflicher Übereinstimmung sich befindet:

Absolute Temperatur	Vol.-% Stickoxyd	
	beobachtet	berechnet
1811	0·37	0·35
2033	0·64	0·67
2195	0·97	0·98
3200	ca. 5·0	4·4

Schliesslich weiss Nernst aus den vorliegenden Messungen für die Zeit, welche bei verschiedenen Temperaturen zur halben Umsetzung erforderlich ist, schätzungsweise folgende Angaben abzuleiten:

C.°	Sekunden
1200	sehr lange
1538	9·7
1737	3·5
2600	ca. 0·018

Baur.

27. Periodische Kontaktkatalyse. II. von G. Bredig und E. Wilke (Verh. d. naturhist. Vereins zu Heidelberg. N. F. 8, 165—181. 1904). Quecksilber wird von Hydroperoxyd in saurer Lösung oxydiert, Quecksilberoxyd in alkalischer reduziert. Neutralisiert man saure Hydroperoxydlösung über Quecksilber vorsichtig mit Alkali, so kommt man an einen Punkt, wo die Bildung eines braungelben, spiegelnd durchsichtigen Oxydhäutchens bei mechanischer Erschütterung eben ausbleibt. Die hierzu nötige Alkalität tritt ein, wenn frische 10%ige Hydroperoxydlösung von Merck ungefähr $^1/_{370}$-norm. an Natriumacetat gemacht wird. Während nun in saurer Lösung Hydroperoxyd durch Quecksilber nicht, in alkalischer Lösung aber stürmisch katalysiert wird, tritt in Lösungen von der angegebenen geringen Alkalität eine periodische Katalyse ein. Nachdem die chemischen und elektrischen Eigentümlichkeiten dieser Erscheinung von Bredig und Weinmayr schon früher untersucht worden waren, wenden sich die Verff. nunmehr zum Studium des Rhythmus dieser Pulsationen. Die Schwingungsdauer wechselt zwischen 3 und 60 Sekunden. Sie ist von der Temperatur abhängig, so zwar, dass sie bei etwa 20° am kürzesten ist. Belichtung vermehrt die Schwingungen, was im Zusammenhang steht mit einer nachweislichen Änderung des Potentials des Quecksilbers gegen die H_2O_2-Lösung durch die Belichtung. Spuren von Chloriden lähmen die Katalyse, wahrscheinlich wegen Bildung einer Kalomelhaut. Anodisch polarisiertes Quecksilber bedarf zur Erzeugung von Pulsationen stärkerer Alkalität der bespülenden H_2O_2-Lösung, indem hierdurch die oxydierende Wirkung der Polarisation zu überwinden ist. Der Charakter der Pulsationen wird durch Sphygmogramme zur Anschauung gebracht. Dieselben sind sehr interessant und im Original nachzusehen. Man erkennt an ihnen, dass im normalen Fall die Geschwindigkeit der Zersetzung allmählich ansteigt, um dann plötzlich abzubrechen (umgekehrt wie in Ostwalds Versuchen mit schwingendem Chrom). Verschiedene Zusätze von Salzen, Nichtelektrolyten und Kolloiden verändern den Typus der Pulsationen in auffälliger Weise. *Baur.*

28. Gleichgewicht im System: Natriumcarbonat, -bicarbonat, Kohlendioxyd und Wasser von McCoy (Am. Chem. Journ. **29**, 437. 1903). Der Verf. hat das obige Gleichgewicht studiert, indem er Lösungen, welche Natriumbicarbonat und -carbonat in verschiedenen Verhältnissen enthielten, einige Tage in einem Thermostat bei 25° schüttelte, bis Gleichgewicht eingetreten war, und dann die Lösungen direkt auf ihren Gehalt an Bicarbonat und Gesamtnatrium und indirekt auf den Gehalt an Kohlensäure untersuchte, indem er die Konzentration des CO_2 in der Gasphase bestimmte, die mit der Lösung im Gleichgewicht war. Da Hydroxyd nicht in merklichem Betrage entstand, konnte die Konzentration des vorhandenen normalen Carbonats durch Differenz bestimmt werden und damit auch die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{[NaHCO_3]^2}{[Na_2CO_3] \cdot [H_2CO_3]}.$$

In verdünnten Lösungen ist der Wert dieser Konstanten gleich 53×10^2, und sie ist praktisch identisch mit der Konstanten:

$$K = \frac{[HCO_3']^2}{[CO_3''] \cdot [H_2CO_3]}.$$

Es wird gezeigt, dass der Hydrolysegrad des Bicarbonats nach der Reaktion:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3, \quad (1)$$

welcher von **Walker** aus der Dissociationskonstante der Kohlensäure abgeleitet wurde, unrichtig ist wegen Vernachlässigung der sekundären Reaktion:

$$NaOH + NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O. \quad (2)$$

Hingegen kann man es als erwiesen ansehen, dass die Hydrolyse des Natriumcarbonats nach dem Schema (2) stattfindet, und dass das gebildete Bicarbonat nicht in merklichem Betrage in Natriumhydroxyd und Kohlensäure zerlegt wird. Der Grad der Hydrolyse des Natriumcarbonats in 0·05 molarer Lösung berechnet sich zu 6·2%. Die Dissociationskonstante des zweiten *H*-Atoms der Kohlensäure wurde aus den obigen Versuchen zu 6×10^{-11} berechnet.

Bekanntlich geben Bicarbonatlösungen an die damit in Berührung stehende Luft Kohlendioxyd ab, indem sich ein Gemisch von Natriumcarbonat und -bicarbonat bildet. Der Verf. berechnet nun unter der Annahme, dass der Gehalt der Luft an Kohlendioxyd bekannt ist, mit Hilfe der obigen Gleichgewichtskonstante den schliesslichen Zustand für Lösungen von verschiedenem Gehalt an Natrium. Die berechneten Werte stimmen recht gut mit den von ihm experimentell bestimmten überein. *Miles S. Sherrill.*

---

29. Über die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und den Mechanismus der induzierten Oxydation, mit einer Notiz über die Natur und Funktion der Katalase von A. S. Loewenhart und J. H. Kastle. I. (Am. Chem. Journ. **29**, 397. 1903). Es wurde der Einfluss einer Anzahl Stoffe, darunter verschiedener *Na*-, *K*- und NH_4-Salze, *HCN*, H_2S, Harnstoff, Thioharnstoff, Hydroxylamin und Phenylhydrazin, auf die katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch fein verteiltes Silber, Platin, Kupfer, Eisen, Silberoxyd, Thallium, Ferrohydroxyd, Kupfersulfat und Katalase untersucht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wurde durch Messung der Geschwindigkeit, mit der das Gas entwickelt wurde, bestimmt. Die verschiedenen Katalysatoren wurden durch die einzelnen Zusätze in verschiedener Weise beeinflusst; in einzelnen Fällen wurde eine Beschleunigung, in andern eine Verzögerung beobachtet, während in noch andern Fällen die Geschwindigkeit der Zersetzung wenig beeinflusst wurde. Der Einfluss, gleichgültig, ob ein beschleunigender oder verzögernder, kann nach Ansicht der Verff. in der Mehrzahl der Fälle von rein chemischem Standpunkte erklärt werden. Z. B. wird die Beschlennigung der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Ferrohydroxyd, welche durch Zusatz von *HCN* bewirkt wird, unter der Annahme der Bildung eines komplexen Eisencyanids, wahrscheinlich von Berliner Blau, welches ebenfalls H_2O_2 zersetzt, verständlich. Dieses Prinzip wenden die Verff. aber nicht auf den Einfluss von Verzögerern oder Beschleunigern auf Katalase an, und die Erklärung dieser Erscheinung kann nur gemutmasst werden.

Aus den Versuchen über die Katalyse durch fein verteilte Metalle leiten die

Verff. den Schluss ab, dass die verzögernde Wirkung vieler Stoffe der Bildung einer dünnen unlöslichen Haut auf der Oberfläche des Metalls aus einer Verbindung des Metalls bestehend, zugeschrieben werden kann, welche durch die Einwirkung des Metalls auf den Verzögerer entsteht. So wurde beobachtet, dass $NaCl$, KBr, in schwächerm Masse KJ, da Jodide an sich die Zersetzung katalysieren, H_2S die Zersetzung des H_2O_2 durch Silber merklich verzögern, während Nitrate, Sulfate usw. keine verzögernde Wirkung zeigten. — Aus den Versuchen ergibt sich kein Anzeichen für eine wirkliche Analogie zwischen anorganischen und organischen Katalysatoren.

Aus Versuchen über die Oxydation von Formaldehyd und Ameisensäure durch H_2O_2 in Gegenwart verschiedener Katalysatoren schliessen die Verff., dass im allgemeinen ein Stoff, welcher H_2O_2 zersetzen kann, auch in einem entsprechenden Betrage Oxydation beschleunigen kann, welche durch H_2O_2 bewirkt werden. Die experimentell begründete Tatsache, dass Platinschwarz und Katalase die Oxydation von Kaliumoxalat durch Wasserstoffperoxyd nicht beeinflussen, wird als Beweis dafür angeführt, dass der durch die Wirkung dieser Katalysatoren auf Wasserstoffperoxyd entwickelte Sauerstoff nicht aus Atomen besteht.

Miles S. Sherrill.

---

30. Die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd. II. von J. H. Kastle und A. S. Loewenhart (Am. Chem. Journ. **29**, 563. 1903). Die Verff. besprechen frühere Untersuchungen und Ansichten über die oxydierende Wirkung des Wasserstoffperoxyds. Die Wirkung von Katalysatoren auf derartige Oxydationen wird folgendermassen definiert. Die Katalysatoren können mit dem Wasserstoffperoxyd Komplexe, instabile Holoxyde, bilden, welche bei Gegenwart geeigneter reduzierender Agenzien wie Oxydationsmittel wirken oder sich, wenn jene fehlen, unter Entstehung von molekularem Sauerstoff, Wasser und Rückbildung des ursprünglichen Katalysators oder eines Oxydationsprodukts desselben zersetzen können. Ferner wird die Funktion von Loews Katalase in der lebenden Zelle erörtert.

Miles S. Sherrill.

---

31. Die Überführungszahl von Schwefelsäure von O. F. Tower (Journ. Am. Chem. Soc. **26**, 1039—1065. 1904). Der Verf. berichtet über die Ergebnisse von 85 Überführungsversuchen mit Schwefelsäure. Das benutzte Gefäss bestand aus zwei U-Röhren mit kurzen horizontalen Ansätzen in der Nähe des einen Endes, durch die die Verbindung mittels eines Gummischlauchs hergestellt werden konnte. Als Kathode diente eine Platinelektrode, die Anode bestand aus Kadmium. In der Anodenlösung wurde die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und gewogen, die andern Teile wurden mit Kalilauge titriert. Die meisten Versuche wurden bei 20° gemacht, ein Teil bei 8 und 32°. Die sechs untersuchten Konzentrationen schwankten zwischen $^1/_{50}$- und $^1/_1$-norm. Die Anoden- und Kathodenwerte der Überführungszahl des Anions, welche durch fast alle möglichen Fehler in entgegengesetzter Richtung beeinflusst werden, weichen durchschnittlich voneinander um weniger als 0·5 % ab. Die schliesslichen Überführungswerte zeigen jedoch etwas unregelmässige Schwankungen, als ob einzelne in einigen Fällen um 2 % fehlerhaft wären.

Die Versuche zeigen, dass die Überführungszahlen zwischen den Konzentra-

tionen $^1/_{50}$- und $^1/_5$-norm. innerhalb der experimentellen Fehler konstant sind. Zwischen den Temperaturen 8 und 32° werden sie durch die Gleichung:

$$n_t = 0{\cdot}1788 + 0{\cdot}0011\,(t - 20)$$

dargestellt. Bei 20° wachsen die Werte von 0·179 in $^1/_5$- oder $^1/_{10}$-norm. Lösung auf 0·188 in Normallösung. Die aus dem Werte von Kohlrausch für das Sulfation bei 18° (68·7) und für das Wasserstoffion nach Goodwin und Haskel (315) berechnete Überführungszahl ist 0·1791, während der Verf. 0·1766 findet.

Diese Übereinstimmung und die Unabhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration sind fast bündige Beweise, dass bis zu $^1/_5$-norm. Konzentration die Säure direkt in $H^{\cdot}$- und $SO_4^{''}$-Ionen dissociiert, ohne intermediäre oder komplexe Ionen in merklichem Betrage zu bilden. Somit ähnelt Schwefelsäure dreiionigen Salzen sowohl hinsichtlich der Art (**36**, 79), wie des Betrags (59% in 0·1-normaler Lösung) der Dissociation. *A. A. Noyes.*

---

32. 1. Notiz über thermodynamische Flächen. 2. Der Abfall der Verdampfungsneutralkurve von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. **8**, 83—91; 341—350. 1904). 1. Über die Stabilität des Gleichgewichts einer homogenen Phase. 2. Über die Stabilität des Gleichgewichts eines bivarianten Systems. 3. Über die Stabilität des Gleichgewichts eines multivarianten Systems. 4. Über indifferente Punkte von Paul Saurel (Journ. Phys. Chem. **8**, 325—334, 436—439, 488—490, 491—492. 1904).

Der Inhalt dieser Abhandlungen ist rein mathematisch und bezieht sich auf verschiedene Arten physikalisch-chemischen Gleichgewichts. *A. A. Noyes.*

---

33. Radium und die Elektronentheorie von John Trowbridge und William Rollins (Am. Journ. Sc. **18**, 77—79. 1904). Die Verff. berichten über mit negativem Erfolg ausgeführte Versuche zur Ermittlung des Einflusses der Radiumstrahlen auf das metallische Leitvermögen. Die Verff. gehen von der Ansicht aus, dass X- und Radiumstrahlen das Leitvermögen der Metalle in derselben Weise beeinflussen möchten, wie sie dasjenige eines Gases ändern, durch das sie dringen. Wenn man jedoch den Unterschied im Mechanismus der Stromleitung in den beiden Fällen in Betracht zieht, ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein derartiger Einfluss besteht, ziemlich gering.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass man Radiumstrahlen an einem Aluminiumdraht, welcher von einem elektrischen Strom durchflossen wurde, entlang strömen liess. Es hätte noch eine Änderung des Widerstands des Drahts von 1 : 100000 Ohm beobachtet werden können. Das Radium war so aktiv, dass das von demselben ausgehende Licht durch eine Eisenplatte von einem Zoll Stärke bemerkt werden konnte. *D. F. Comstock.*

---

34. Die Daniellsche Kette und die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung von H. S. Carhart (Elektrochem. Industrie **2**, 130). Der Verf. weist darauf hin, dass die Konzentration der Lösungen, welche Jahn bei seiner Untersuchung über die Daniellsche Kette benutzte, von denjenigen verschieden war, welche Gockel zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten dieser Kette verwendete. Jahn benutzte aber die Gockelschen Zahlen in Verbindung mit seinen eigenen, um die

Gibbs-Helmholtzsche Gleichung zu prüfen. Dies ist nicht zulässig, da der Temperaturkoeffizient von der Konzentration der Lösung abhängt. Der Verf. betont daher, dass die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung für die Daniellsche Kette nicht verifiziert worden ist, da der Unterschied zwischen der thermischen und elektrischen Energie zu klein ist, um die Frage entscheiden zu können.

M. de Kay Thompson.

Bücherschau.

High Temperature Measurements by H. Le Chatelier and O. Boudouard. Auth. transl. and additions by G. K. Burgess. 2d ed., revised and enlarged. 341 S. New-York, J. Wiley & Sons; London, Chapman & Hall 1904.

Die neue englische Ausgabe des wohlbekannten Werkes enthält einige Zusätze, entsprechend den inzwischen gemachten Fortschritten, welche die Wissenschaft und Technik u. a. unserer physikalischen Reichsanstalt verdankt. Es behandelt nach einer Einleitung die normale Temperaturskala, das Normalthermometer, das Gasthermometer, die kalorimetrische Pyrometrie, Widerstands- und thermoelektrische Pyrometer, die Strahlungsgesetze mit den davon abhängigen Wärmestrahlungs- und optischen Pyrometern, ferner in kurzer Skizze die auf Ausdehnung und Zusammenziehung, Schmelzung, innerer Reibung beruhenden Pyrometer. Selbstregistrierung und Bestimmung der Fixpunkte bilden den Beschluss des sowohl für reine, wie angewandte Wissenschaft nützlichen Buches.

W. O.

Die physikalischen Eigenschaften der Seen von O. Freiherr von und zu Aufsess. (Die Wissenschaft, Heft 4). 120 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905. Preis M. 3.—.

Der Verf., der sich unter Anleitung H. Eberts seit einiger Zeit experimentell mit Seenforschungen beschäftigt hat, gibt in dem vorliegenden Bändchen eine sachgemässe, auch weitern Kreisen zugängliche Darstellung der wichtigsten physikalischen Erscheinungen an Seen. Es werden behandelt die Bewegungen der Wellen, die Schwingungen (Seiches) der gesamten Wassermasse, die Schallfortpflanzungen im Wasser und an seiner Oberfläche, die Durchsichtigkeit, Färbung, Spiegelung und andere optische Eigenschaften, schliesslich die thermischen Verhältnisse.

Das Buch ist gut, wenn auch nicht besonders anschaulich geschrieben, und wird jeden naturwissenschaftlich Gebildeten anregen, das Gelernte gelegentlich bei Ferienwanderungen oder längern Aufenthalt am Wasser anzuwenden, zu prüfen und zu erweitern.

W. O.

Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil von E. Abel (Monographien über angewandte Elektrochemie XVII). 110 S. Halle a./S., W. Knapp 1905. Preis M. 4.50.

Nachdem durch N. Engelhardt (48, 754) der technisch-konstruktive Teil der Angelegenheit behandelt worden war, bringt der Verf. hier den theoretischen,

der uns mitten in die Probleme führt, deren Bearbeitung den Hauptinhalt der experimentellen Elektrochemie der jüngsten Zeit bildet. Es handelt sich hierbei um die Frage, wie man eine in der Bruttogleichung gegebene elektrolytische Reaktion in ihre Stufen aufzulösen hat, mit andern Worten um das, was man mit einem ziemlich unpassenden Ausdruck den „Mechanismus“ der Reaktion nennt.

Der Verf. erörtert die entsprechenden Fragen mit gesundem Urteil und würde seinen Lesern noch hilfreicher sein, wenn er sich einen etwas reichlichern Gebrauch von Punkten gestattet und seine Sätze nicht ineinander gesteckt, sondern nebeneinander gestellt hätte. So stört die Darstellungsweise ein wenig die Sache und erschwert es dem Leser, dem Gedankengange zu folgen.

Ferner soll noch auf einige typographische Eigentümlichkeiten hingewiesen werden. Abweichend von dem sehr verbreiteten Brauche, die Ionen beispielsweise $K^{\cdot}$ und Cl' zu schreiben, schreibt der Verf. $\overset{+}{K}$ und zwingt dadurch den Setzer, jede Zeile, in welcher ein solches Zeichen vorkommt, weiter von der darüberstehenden zu entfernen, als sonst geschieht. Dies ist weder notwendig, noch schön. Wenn man schon seinem Gedächtnis die Gleichung $\cdot = +$, $' = -$ nicht zumuten will, so sollte man doch wenigstens Cl^- und K^+ schreiben, um die Zeilenabstände nicht zu stören. Ferner wird die elektrochemische Elektrizitätseinheit 96540 Coul. $= 1\,F$ in den Gleichungen je nach dem Stromsinn $\oplus$ und $\ominus$ geschrieben, und ferner je nach der Gestalt der Gleichung mit einem $+$ oder $-$ Zeichen davor versehen. Statt dessen ist es viel zweckmässiger, für $+\,\oplus$ und $-\,\ominus$ nur $+F$, und für $-\,\oplus$ und $+\,\ominus$ nur $-F$ zu schreiben. Die Darstellung ist ebenso vollständig und viel einfacher. *W. O.*

Physiologische Chemie. I. Assimilation, II. Dissimilation von A. Legahn. (Sammlung Göschen, Nr. 240/241.) 134 und 138 S. Leipzig, G. J. Göschen 1905. Preis je M. —.80.

Diese beiden Bändchen der bekannten nützlichen und wohlfeilen Sammlung sind zweckmässig und klar geschrieben und gewähren eine gute, wenn auch stark kondensierte Übersicht des Gebiets. Die benutzte Haupteinteilung ist wohl nicht ganz den Inhalt deckend, doch kommt nicht viel darauf an. Anstände von Belang sind dem Berichterstatter nicht aufgefallen. *W. O.*

Sichtbare und unsichtbare Strahlen von R. Börnstein und W. Marckwald. (Aus Natur und Geisteswelt, Nr. 64.) 142 S. Leipzig, B. G. Teubner 1905. Preis geb. M. 1.25.

Der Hauptteil des Büchleins ist vom erstgenannten Verfasser geschrieben und behandelt die Wellentheorie, Schallstrahlen, Lichtstrahlen, den unsichtbaren Teil des Spektrums und die elektrischen Strahlen. Dann kommen etwa 20 Seiten, in denen der zweite Verf. die Uranstrahlen und die radioaktiven Stoffe behandelt.

Die Darstellung wendet sich an die weitesten Kreise; sie ist, entsprechend dem Namen der Verff., vollkommen sachgemäss. Wenn bei der elementaren Beschaffenheit der Schrift auch schwerlich im Leserkreise der Zeitschrift ein unmittelbares Interesse für sie vorhanden sein wird, so ist es doch angenehm und nützlich, zu wissen, dass eine derartige, für den Laien geeignete und zweifellos empfehlenswerte Schrift vorhanden ist. *W. O.*

Die Misserfolge in der Photographie und die Mittel zu ihrer Beseitigung von H. Müller. I. Teil: Negativverfahren. Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. 106 S. Preis M. 2.—.

Die photographische Retusche mit besonderer Berücksichtigung der modernen chemischen, mechanischen und optischen Hilfsmittel von G. Mercator. Zweite Auflage. 87 S. Preis M. 2.50. Halle a./S., W. Knapp 1905.

Da es sich um Neuauflagen bekannter und hier bereits besprochener Bände aus der Enzyklopädie der Photographie (Nr. 7 und 21) handelt, so muss an dieser Stelle eine Titelanzeige genügen. *W. O.*

Anleitung zur chemischen Analyse, nebst einem Anhange: Quantitative Übungen von F. Rüdorff. Elfte, neu bearbeitete Auflage. 58 S. Berlin, H. W. Müller 1905. Preis M. —.60.

Die vorliegende Auflage ist von A. Krause besorgt und hat den Charakter des Originals nicht geändert. Es handelt sich um eine von jeder Theorie freie Zusammenstellung der analytischen Reaktionen, deren Beschreibung knapp und richtig ist. Ob eine derartige Anweisung den Erfolg hat, „denkende Chemiker" oder „chemisch denkende" Schüler heranzuziehen, muss bezweifelt werden; höchstens ist das letztere in einem bestimmten Sinne (der allmählich einen ironischen Nebenklang bekommen hat) der Fall. *W. O.*

Magnetische Kraftfelder. Die Erscheinung des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion dargestellt auf Grund des Kraftlinienbegriffs von H. Ebert. Zweite, vollkommen neubearbeitete Auflage. 415 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 7.—.

Von der ersten Auflage dieses Buchs, welche seinerzeit (**20**, 660 und **23**, 706) hier angezeigt worden ist, findet sich in der vorliegenden zweiten wenig mehr vor; eigentlich nur ausser den einleitenden Kapiteln die pädagogische Sorgfalt bezüglich der experimentellen Grundlagen und der Anschaulichkeit der Entwicklung. Im übrigen hat die Ausbildung der atomistischen Theorie der Elektrizität nicht nur eine durchgehende Umgestaltung des Textes, sondern auch eine starke Verschiebung der allgemeinen Auffassung bewerkstelligt. Zweifellos ist das Buch hierdurch, wie durch die Fortlassung einiger ferner liegender Kapitel noch mehr den Bedürfnissen eines weiten Kreises von Lernenden entgegen gekommen, und die dritte Auflage wird viel schneller nötig werden, als die zweite es geworden ist. *W. O.*

Moderne Chemie von Sir William Ramsay. I. Teil: Theoretische Chemie. Übersetzt von M. Huth. 151 S. Halle a./S., W. Knapp 1905. Preis M. 2.—.

Gelegentlich unserer Diskussionen über die Grundlagen der Chemie, Energetik und Atomistik äusserte sich der berühmte Verf. dieses Büchleins wiederholt: „Ich glaube, dass Sie im Grunde recht haben, aber ich würde es als eine grosse Unbequemlichkeit empfinden, wenn ich beim Unterrichten und Arbeiten auf die Atome verzichten müsste." Von diesem Standpunkte aus ist auch dies Buch geschriehen, das sich an den jungen Anfänger wendet und ihm das begriffliche Handwerkszeug im Sinne einer praktischen Atomistik geläufig macht. Dass dem

ausgezeichneten Forscher auch das Unterrichten ausgezeichnet gelingt, ist wohlbekannt und tritt auch aus diesem Büchlein wieder allseitig zutage. Nur ist vielleicht die Zeit schon im Anzuge, wo auch dem chemischen Anfänger eine grössere Strenge und Geschlossenheit bei der Darstellung der Anfangsgründe zugemutet werden kann, als sie bisher allgemein üblich ist.

Die Übersetzung ist meist treu, lässt aber die eigentümliche Frische des Originals nicht erkennen; auch liegen hier und da kleine Ungenauigkeiten vor.

W. O.

Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik von O. Thiele (Zeitschr. f. d. ges. Staatswissenschaft, Ergänzungsheft XV). 237 S. Tübingen, H. Lauppsche Buchhandlung 1905. Preis M. 6.—.

Diese volkswirtschaftliche Studie schildert die eigentümlichen Verhältnisse, welche sich zwischen der Mitte des 16. bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts dadurch entwickelt hatten, dass die heimische Produktion am Salpeter dem schnell steigenden Bedarf der Regierungen daran für Kriegszwecke nicht alsbald nachkommen konnte. Das Mittel zur Erlangung des Bedarfs bestand darin, dass der Salpeter zum Regal erklärt und durch Beamte oder Privilegierte der Regierungen beschafft wurde, indem das Bodenmaterial der Ställe und Wohnungen ausgelaugt und auf Salpeter verarbeitet wurde, oft unter schwerer Belästigung der Besitzer und Bewohner. „So bildete sich das Salpeterwesen nach und nach zu einem hervorragenden Merkmal des Despotismus und der merkantilistischen Wirtschaftspolitik aus. Mit dem Absolutismus fast gleichzeitig entstanden, begleitete es ihn auf seinem Entwicklungsgange. Mit ihm erreichte es im 18. Jahrhundert seinen Höhepunkt, wo es das Denken der Staatswirte beherrschte, und niemand an seinem Bestande zu rütteln wagte. Auch ihm wurden die beginnenden Zeiten der Aufklärung verhängnisvoll, und der im Volke immer mehr hervortretende Wunsch nach politischer und sozialer Neugestaltung wurde schliesslich auch für die Beseitigung des Salpeterwesens bestimmend."

Wie man sieht, handelt es sich hier um ein sehr interessantes Kapitel der chemischen Volkswirtschaft. Auch hätte wohl das Freiheitsbestreben der Völker das Salpeterregal nicht beseitigt, wenn nicht zunächst die billigen Zufuhren indischen Salpeters und seit den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts der Chilesalpeter die heimische Produktion entbehrlich gemacht. Der Verf. weist zum Schlusse darauf hin, dass wir wiederum infolge der bevorstehenden Erschöpfung der Chilenischen Vorräte vor einer Salpeterfrage stehen, dass aber auch hier bereits die Wissenschaft vorzusorgen begonnen hat (vgl. **50**, 248). *W. O.*

Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Nach photographischen Aufnahmen mit erläuterndem Text von A. Hagenbach und H. Konen. 72 S. und 28 Tafeln. Jena, G. Fischer 1905. Preis M. 26.—.

Diese Tafeln umfassen im Gegensatz zu andern vorhandenen möglichst das ganze Spektrum. Zwischen $\lambda = 240$ und 650 sind sie vollständig, darüber hinaus sind wegen der Unempfindlichkeit der photographischen Platten nur die stärkern Linien vorhanden. Die Genauigkeit, mit der die Linien an den beigefügten Skalen abgelesen werden können, beträgt 0·8 A. Die Wiedergabe ist in Heliogravüre ausgeführt; sie erreicht die Originalnegative nicht, ist aber (unter Benutzung einer

Lupe) für die meisten Zwecke ausreichend. Die Spektra wurden mittels zweier Rowlandscher Konkavgitter hergestellt und sind in den Tafeln in je zwei etwa 20 cm lange Streifen zerlegt. Von jedem Element finden sich die verschiedenen Arten des Spektrums (Flamme, Bogen, Funke, Vakuumrohr), welche sich mit den Laboratoriumsmitteln herstellen lassen. Der Text enthält zahlreiche Einzelheiten über die Herstellung der photographierten Spektren, sowie über die Ausführung von Spektralaufnahmen überhaupt. Insgesamt hat der Berichterstatter den Eindruck, dass hier ein hervorragend nützliches Werk vorliegt, und er teilt den Wunsch und die Hoffnung der Verff., dass es dazu beitragen möge, das spektroskopische Verfahren mehr in den Laboratorien einheimisch zu machen, als es bisher gewesen ist. *W. O.*

Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie von K. Arndt. Zweite Auflage. 48 S. Berlin, Mayer & Müller 1905. Preis M. —.80.

Das über die erste Auflage gefällte günstige Urteil (**32**, 432) lässt sich für die zweite wiederholen. *W. O.*

Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie von H. Biltz. Zweite Auflage. 128 S. Leipzig, Veit & Co. 1905. Preis geb. M. 3.20.

Dies Büchlein hat einst führend für die Einbeziehung der neuern Chemie in den Anfängerunterricht gewirkt und ist seinerzeit (**28**, 185) entsprechend gewürdigt worden. Hoffentlich findet das zweckmässige und wohlfeile Hilfsmittel eine recht schnell zunehmende Verbreitung. *W. O.*

Electricità e Materia del Dr. J. J. Thomson. Traduzione con Agginute del Dr. G. Faè. 199 S Milano, (Manuale Hoepli) U. Hoepli 1905.

Das englische Original und die deutsche Übersetzung dieses Werks sind bereits an dieser Stelle angezeigt worden; die vorliegende italienische Ausgabe kennzeichnet das weitreichende Interesse, welches dem Gegenstande und seiner vorzüglichen Darstellung entgengebracht wird. *W. O.*

Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Atomtheorie in Umrissen skizziert von G. Lockemann. 48 S. Heidelberg, C. Winter 1905. Preis M. 1.—.

Das Schriftchen enthält den erweiterten Abdruck der Habilitationsvorlesung des Verf. und gibt ein erfreuliches Zeugnis dafür ab, in welchem Masse gegenwärtig ein Experimentalchemiker sich mit allgemeinen Fragen beschäftigen darf, ohne daher Störungen seiner wissenschaftlichen Zukunft befürchten zu müssen. Der Verf. ist sich klar darüber, dass es sich hier viel mehr um ein Zeugnis über verständnisvolle Aufnahme des Vorhandenen, als um Ergebnisse eigener Produktion handelt, doch überragt dieser warm und klar geschriebene Überblick immerhin ähnliche Darbietungen in genügendem Masse, um die Veröffentlichung zu rechtfertigen. Insbesondere den jüngern Studenten der Naturwissenschaften wird das Schriftchen eine gern empfangene und wohltätig wirkende Anregung zum Nachlesen und Nachdenken über allgemeine Fragen sein können. *W. O.*

Ionengrössen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten.

Von

W. R. Bousfield[1]**, M. A., K. C., M. P.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Die Beziehung zwischen Ionisierung und Verdünnung. — 3. Versuche, eine rationelle Basis für ein Verdünnungsgesetz zu finden. — 4. Möglichkeit einer rationellen Basis für das van't Hoffsche Gesetz. — 5. Einfluss der Grösse des Ions auf die Leitfähigkeit. — 6. Inwieweit die Ionengrösse die Temperatur-Leitfähigkeitsbeziehungen bei unendlicher Verdünnung beeinflusst. — 7. Inwieweit die Ionengrösse isotherme Leitfähigkeits-Konzentrationsbeziehungen beeinflusst. — 8. Anwendung von Stokes Theorie. — 9. Änderungen der Ionengrösse mit der Temperatur bei unendlicher Verdünnung. — 10. Beziehungen zwischen Radialtemperaturkoeffizienten. — 11. Änderungen der Ionengrösse mit der Konzentration. — 12. Allgemeine Beziehungen zwischen Lösungsvolumen und Ionenvolumen. — 13. Beziehung zwischen Lösungsvolumen und Ionenvolumen für *KCl*. — 14. Ableitung einer rationalen Dichteformel für *KCl*. — 15. Beziehung zwischen Lösungsvolumen und Ionenvolumen für *NaOH*. — 16. Beziehung zwischen Kontraktion und Verbindung in wässerigen Lösungen. — 17. Anwendung der Kontraktionstheorie auf den Fall von *NaOH*. — 17a. Umfang der Verbindung. — 18. Kurzer Überblick. — 18a. Die absoluten Grössen der hydratisierten Ionen. — 19. Experimentelle Bestimmung der Viskositäten von *KCl*-Lösungen. — 20. Experimentelle Bestimmung der Dichten von *KCl*-Lösungen.

1. Einleitung[2]).

Eines der wichtigsten Probleme der Theorie der wässerigen Lösungen, und dasjenige, in dem die geringsten Fortschritte gemacht worden sind, ist die Bestimmung derjenigen Wassermenge, die mit dem gelösten Stoff unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur und Konzentration in Verbindung steht. Wenn ein Elektrolyt in Wasser gelöst ist, so wird ein gewisser Bruchteil des gelösten Stoffs als „ionisiert" bezeichnet, was sagen soll, dass er den elektrischen Strom gemäss dem Faradayschen Gesetz zu leiten vermag. Die Tatsache der „Ionisierung" in dieser weiten Auffassung ist ganz geläufig und unbezweifelt, aber die theoretische Erklärung dieser Tatsache bildet noch einen Streitpunkt. Es wird nun sehr allgemein, wenn auch nicht unbestritten angenommen, dass das Wasser, das wirklich in Verbindung

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Wa. Ostwald.

[2]) Diese Abhandlung wurde ursprünglich der Royal Society in London vorgelegt (10. Februar 1905) und am 9. März vorgetragen. Seither ist sie durchgesehen worden; auch sind die Abschnitte 17a und 18a neu hinzugekommen.

mit dem gelösten Stoffe und seinen Ionen ist, eine sehr wichtige Rolle spielt. Es werden aber noch sehr verschiedene Ansichten über die Menge des Wassers, das wirklich mit dem gelösten Stoffe verbunden ist, vorgetragen, und es wird wohl nützlich sein, diese Anschauungen aufzuzählen.

a. Man findet die noch weit verbreitete Ansicht, dass die einzelnen Ionen nicht mit dem Lösungsmittel verbunden sind. Sutherlands Abhandlung[1]) ist charakteristisch für diese Ansicht.

b. Traube sprach jüngst die Ansicht aus, dass jedes Ion mit einem Molekül Lösungsmittel verbunden sei[2]).

c. Kohlrausch nimmt in seiner Arbeit vom Jahre 1902 an, dass jedes Ion mit einer umschliessenden Wasserhülle verbunden sei, und vermutet, dass die Ionenbeweglichkeit direkt von dieser „wässerigen Atmosphäre" und nur indirekt vom Ion selber abhängig sei, nämlich insoweit, als die Natur des Ions die Wassermenge bestimme, mit der es sich verbindet[3]). Dies ist diejenige Ansicht, die in der vorliegenden Arbeit entwickelt wird.

d. Jones und Getman kommen aus Erwägungen, die sich auf kryoskopische Bestimmungen gründen, zu der Anschauung, dass eine beträchtliche Hydratisierung in konzentrierten Lösungen statthat, betonen aber, dass diese Ansicht „scharf zu trennen sei von der unbegründeten Annahme, dass Hydrate in verdünnten Lösungen existieren"[4]).

e. Im Gegensatz hierzu kommt Biltz[5]), der sich auf ähnliche Daten stützt, zu dem Schlusse, dass die Grösse der Hydratisierung mit wachsender Verdünnung zunehme, eine Meinung, welche die vorliegende Arbeit zu stützen neigt.

Das vornehmste Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Ionisierung des gelösten Stoffs und den Umfang seiner Hydratisierung mit Hilfe von Erwägungen zu untersuchen, die sich auf die Änderungen der Grösse der Ionen bei wechselnder Temperatur und Konzentration gründen. Diese Grössen sind aus den Ionengeschwindigkeiten nach Stokes Theorem

---

[1]) Phil. Mag. Februar 1902, 166.

[2]) Phil. Mag. August 1904, 162.

[3]) Drei Abhandlungen von Kohlrausch, auf die von Zeit zu Zeit Bezug genommen werden soll, werden, soweit notwendig, kurz durch das Jahr ihres Erscheinens zitiert werden. Die Angaben für sie sind: Sitzungsbericht der königl. Akad. der Wissensch. Berlin **44,** 1002 (1900); **42,** 1026 (1901); **26,** 571 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. Jubelband für Wilhelm Ostwald **46,** 248 (1904).

[5]) Diese Zeitschr. **40,** 185 (1902).

über die Bewegung einer Kugel in einer viskosen Flüssigkeit berechnet. Bei dem zurzeit verhandenen Chaos von Meinungen können die Angaben über den Umfang der Hydratisierung, die durch eine Betrachtung der Grössenänderungen des Ions mit wechselnder Konzentration, — wie sie sich aus ihren verschiedenen Geschwindigkeiten ableiten, — gegeben werden, nur von Nutzen sein — selbst wenn die Anwendung von Stokes Theorie nur dazu diente, eine qualitative und näherungsweise Vorstellung von den Grössenänderungen der Ionen zu geben. Später werden Gründe für die Annahme aufgeführt werden, dass die Ergebnisse, soweit sie Grössenänderung mit der Konzentration betreffen, eine beträchtliche quantitative Genauigkeit besitzen. Sie führen zu dem Schluss, dass die Hydratisierung des Ions fortschreitend und stetig ist, indem sie mit wachsender Verdünnung bis zum Stadium der völligen Ionisierung zunimmt.

Zwei Erwägungen mögen als Stützen dieser Ansicht angeführt werden. An erster Stelle spitzt sich das Gesetz der Massenwirkung deutlich auf einen mit der Verdünnung zunehmenden Einfluss des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff zu, bis ein Punkt erreicht wird, wo jedes Ion praktisch vom Lösungsmittel getrennt ist, so dass nicht länger ein Zusammenstreben zwischen den Ionen und den Molekeln des Lösungsmittels statthat. An zweiter Stelle zeigt aber das Studium von Dichtebestimmungen für Elektrolyte, dass die Grösse der Zusammenziehung der Lösung für das Gramm gelösten Stoff stetig und ununterbrochen mit wachsender Verdünnung zunimmt und ihren höchsten Wert für „unendliche“ Verdünnung erreicht. Die Grösse der Zusammenziehung für 1 g gelösten Stoff muss als bestimmtes Mass für den Umfang der Verbindung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel angesehen werden, und deshalb besitzt die so abgeleitete Angabe den grössten Wert. Es wird noch aus der genauen Dichteformel für *KCl*, die später gegeben werden soll, deutlich werden, dass der Umfang der Zusammenziehung gleichsinnig mit der Ionisation zunimmt und seinen endgültigen Wert erreicht, wenn die Ionisierung vollständig ist.

Die Erwägung, dass die Hydratisierung gleichsinnig mit der Ionisation fortschreitet, kann möglicherweise eine ausreichende Ursache für die Ionisierung selber liefern, und auf diesem Wege können wir zu einer Vereinigung mit den gegnerischen Theorien der Ionisation gelangen. Wenn wir einen binären Elektrolyten, wie *KCl*, betrachten, dann haben wir für konzentrierte Lösungen den Molekularkern in Verbindung mit einigen wenigen Molekülen Wasser, was wir, wie es Fig. 1 zeigt, durch eine umhüllende Kugel darstellen können. Wenn die

Hydratisierung fortschreitet, so müsste die fortschreitende Verbindung mit den Molekeln des Lösungsmittels danach streben, die Konstituenten des Kernes weiter auseinander zu drängen, wie es Fig. 2 zeigt, und endlich würde die in verdünnter Lösung verbunden vorhandene Wassermenge die völlige Sprengung der Kernatome bewirken und dieselben als einzelne Ionen ihrer Wege ziehen lassen.

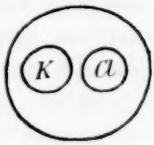


Fig. 1.

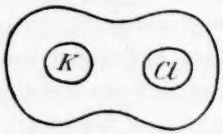


Fig. 2.

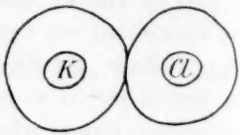


Fig. 3.

van't Hoffs Verdünnungsgesetz besitzt grosse Wichtigkeit für die Entwicklung des Gegenstandes dieser Arbeit.

Das Gesetz der Massenwirkung, das uns Ostwalds Gesetz für schwache Elektrolyten liefert, ist bisher noch nicht in Einklang mit den versuchsmässig gefundenen Zahlen für starke Elektrolyten gebracht worden. Im Verlauf dieser Arbeit ist beiläufig der Versuch gemacht worden, zu zeigen, dass das Gesetz der Massenwirkung sich möglicherweise mit den Leitfähigkeitszahlen sowohl für starke wie auch für schwache Elektrolyte vereinen lässt, wenn man die Hypothese annimmt, dass der Kern des hydratisierten Ions selber ein molekulares Aggregat ist, — und dass auf dieser Hypothese van't Hoffs Gesetz sich auf dem Gesetz der Massenwirkung aufbauen lässt.

In einer neuern Arbeit[1]) war die Aufmerksamkeit auf die sichere Bestimmung des wirklichen Ionisierungskoeffizienten gelenkt worden. Es war betont worden, dass der wahre Wert des Ionisationskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \cdot \frac{u_\infty + v_\infty}{u + v}$$

ist. Als erste Annäherung wurde vorgeschlagen, zu schreiben:

$$\frac{u_\infty + v_\infty}{u + v} = \frac{1}{f},$$

worin f die Fluidität der Lösung bedeutet, bezogen auf Wasser von 18° als Einheit. In dieser Näherungsformel wurde der Grösse der Ionen nicht in Rechnung gezogen. In der vorliegenden Arbeit dagegen wird die Grösse der Ionen, wie sie sich durch die Anwendung von Stokes Theorie bestimmt, in Rechnung gezogen. In gewissen Fällen, wo die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sich als invariabel ansehen

[1]) Bousfield und Lowry, Phil. Trans. **204**, 253 (1905).

lässt, muss die Geschwindigkeit des Ions unter einem gegebenen Potentialabfall sicherlich eine Funktion sowohl der Ionengrösse, wie der innern Reibung des Mediums sein.

Die Anwendung dieser Überlegung führt zu der Ansicht, dass die Grösse des Ions sich mit der Temperatur und der Konzentration der Lösung ändert. Solche Grössenänderungen können aber nur von Änderungen der Wassermengen herrühren, die mit dem Ion verbunden sind und mit ihm als ein einziges Molekularaggregat wirken. Die Fundamentalhypothese dieser Arbeit ist deshalb in Übereinstimmung mit der von Kohlrausch ausgesprochenen Ansicht und stellt eine quantitative Fortentwicklung derselben dar. Gemäss dieser Hypothese ist das Ion ein Molekularaggregat, das aus einem von einer Wasserhülle umschlossenen Ionenkern besteht, und nach den hier entwickelten Anschauungen ist die Ionengrösse (unter der von hier ab die Grösse des Kerns zusammen mit seiner Wasserhülle verstanden werden soll), abhängig von der in Verbindung mit dem Kern stehenden Wassermenge, und diese Wassermenge ist eine Funktion von Temperatur und Konzentration. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist es, die Formel dieser funktionellen Beziehung zu finden, die zwischen der Grösse des Ions und Temperatur und Konzentration der Lösung besteht, und ferner in gewissen Fällen die nötigen Konstanten zu erhalten. Solche Konstanten sollten in Wirklichkeit alle die Besonderheiten der Ionen in verdünnter wässeriger Lösung einschliessen.

Zur Betrachtung des Einflusses von Temperaturänderungen auf die Ionengrösse wurde Gebrauch von den bereits vorhandenen Leitfähigkeitstemperaturangaben gemacht, die zu dem Schlusse führen, dass der Radius des Ions für ein kleines Gebiet von Temperaturänderungen bei unendlicher Verdünnung durch folgende Formel sich ausdrücken lässt:

$$\frac{r_{18}}{r} = 1 + AT + BT^2,$$

worin T die Temperatur $-$ 18° ist.

Zur Betrachtung von isothermen Änderungen der Ionengrösse mit der Konzentration wurde es nötig, eine Reihe von Messungen der innern Reibung und Dichte von *KCl*-Lösungen zu machen.

Diese fanden zugleich mit den bereits vorhandenen Leitfähigkeitsangaben Anwendung bei der Untersuchung des Falles der isothermen Grössenänderungen. Die Anwendung der Hypothese für den Fall von *KCl* führt zu dem Ergebnis, dass für isotherme Konzentrationsänderungen die Änderungen des Ionenradius sich durch folgende Formel ausdrücken lassen:

$$\frac{r_{18}}{r} = 1 + Bh^{-2/3},$$

worin h die „Hydratisierung" bedeutet, d. h. das Verhältnis der Anzahl vorhandener Äquivalente Wasser zur Anzahl der Äquivalente an gelöstem Stoff.

Dies ergibt das Resultat, dass der wirkliche Ionisierungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{1 + Bh^{-2/3}} \text{ ist.}$$

Wenn man van't Hoffs Gesetz in folgender modifizierter Form schreibt:

$$K = \frac{\left(\frac{\alpha}{h}\right)^3}{\left(\frac{1-\alpha}{h}\right)^2},$$

so zeigt sich bei Anwendung des oben gefundenen Ionisationskoeffizienten, dass die modifizierte van't Hoffsche Formel die Beziehung zwischen Ionisierung und Konzentration bei Konzentrationen von:

$$m = 0{\cdot}2 \text{ bis } m = 0{\cdot}0005$$

mit grösserer Genauigkeit ausdrückt, als die beste bis heute vorgeschlagene empirische Formel, indem der maximale Fehler weniger als eins auf zweitausend beträgt.

Zur Festigung der Fundamentalhypothese wird gezeigt, dass in den untersuchten Fällen die aus den Dichten berechneten „Lösungsvolumina" in Übereinstimmung mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten Ionenvolumen sind. Auf diese Weise wird neues Licht in die Natur der Lösungen geworfen, und unsere Grundhypothese ermöglicht es, dass wir eine genaue rationelle Formel für die Dichte verdünnter *KCl*-Lösungen aufzustellen imstande sind, deren Geltungsbereich sich von 0 bis 6% erstreckt.

Bei der Betrachtung der Beziehungen, die im Falle von Temperaturänderungen der Lösungen auftauchen, wird es nötig, die Hypothese der dualen Konstitution des Wassers einzuführen, welche von Sutherland quantitativ untersucht wurde, — und ein Zusammenziehungsgesetz für verdünnte Lösungen zu formulieren, dass sich auf das Einwirken von gelöstem Stoff und den zwei Konstituenten des Wassers aufeinander gründet. Dies ist im Falle von Natriumhydrat angewendet worden, wo die Beziehung zwischen Ionenvolumen und Lösungsvolumen auf den ersten Blick unterschiedlich von der für den Fall des *KCl* aufgestellten erscheint, und auf dieser Grundlage wurde dann die Vereinung durchgeführt.

Zum Schlusse werden die Messungen von innerer Reibung und Dichte von KCl, die für den theoretischen Teil der Abhandlung erforderlich waren, beschrieben. Sie wurden an das Ende der Abhandlung verwiesen, da sie nur einen geringen Anteil an der Gründung derselben haben.

2. Die Beziehung zwischen Ionisierung und Verdünnung.

Die richtige Form der Beziehung zwischen Ionisierung und Verdünnung oder Konzentration für binäre Elektrolyte ist ein fruchtbarer Gegenstand für Diskussionen und Spekulationen gewesen. Es wird nützlich sein, in Tabellenform einige der vorgeschlagenen Beziehungen aufzuführen. Dies ist in Tabelle 1 geschehen, in der α wie üblich den Ionisierungskoeffizienten bedeutet,

V das Volumen, das ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes enthält,

m die Konzentration $\left(m = \frac{1}{V}\right)$ und

K die „Dissociationskonstante."

Die Konzentration des dissociierten Teiles des gelösten Stoffes wird durch:

$$D = \frac{\alpha}{V}$$

dargestellt, und der undissociierte Anteil durch:

$$U = \frac{1 - \alpha}{V}.$$

Tabelle 1.

Die Beziehung zwischen Ionisierung und Verdünnung.

Autor	In Ausdrücken von α und V dargestellte Beziehung	In Konzentrationsausdrücken dargestellte Beziehung
Ostwald	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$	$K = \frac{D^2}{U}$
Rudolphi	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$	
van't Hoff	$K = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V}$	$K = \frac{D^3}{U^2}$
Storch und Bancroft	$K = \frac{\alpha^n}{(1-\alpha)V^{n-1}}$	$K = \frac{D^n}{V}$
Kohlrausch	$K = \frac{\alpha_p}{(1-\alpha)\sqrt{V}}$	

Rudolphis[1]) Formel wurde im Jahre 1895 vorgeschlagen. van't Hoffs[2]) folgte unmittelbar darauf und ergab einen Ausdruck von viel grösserer Annäherung an die Versuchsergebnisse. Storchs[3]) Formel, die noch später von Bancroft[4]) weiter verbessert wurde, führt einen unbestimmten Wert für n ein, der sich in allen Fällen zu etwas kleiner als 1·5 ergibt, und der eine gute Übereinstimmung mit den Versuchszahlen zulässt. Wenn: $n = 1{\cdot}5$ wird, so fällt Bancrofts Formel mit der von van't Hoff zusammen. Endlich führte noch Kohlrausch in seiner Arbeit vom Jahre 1900 die oben angeführte Formel ein, die wiederum unbestimmte Werte für die Indizes einschliesst. Diese Formel ergibt jedoch eine äusserst genaue Übereinstimmung mit dem Versuch für diejenige Gruppe von Elektrolyten, für die die Konstanten berechnet wurden. Mit alleiniger Ausnahme derjenigen von Ostwald beruhen alle diese Formeln auf rein empirischer Basis.

3. Versuche zur Auffindung einer rationalen Basis.

Sutherland[5]) lenkte die Aufmerksamkeit auf die Wichtigkeit der Gewinnung des wahren Wertes des Ionisierungskoeffizienten für die Gründung des Verdünnungsgesetzes auf einer rationalen Basis. Er betrachtete das Ion als eine Kugel von fester Grösse, die sich in einem viskosen Medium bewegt, und stellt eine Gleichung für ihre Bewegung auf, die derjenigen ähnelt, die wir nachher zur Behandlung unserer Grundhypothese verwenden werden. Aber er verwirft diese Methode der Berechnung auf Grund davon, dass „sie verlangt, dass die Ionengeschwindigkeiten verschiedener Atome bei unendlicher Verdünnung im umgekehrten Verhältnis ihrer Radien stehen, ein Ergebnis, das, wie ein kurzer Blick auf Zahlen für Ionengeschwindigkeiten und relative Atomgrössen zeigt, sich nicht bewahrheitet." Sutherlands Beobachtung ist vollständig richtig, wenn wir das Ion als „Atom" auffassen, wenn man es aber als molekulares Aggregat ansieht, das zum grossen Teil aus gebundenem Wasser besteht und seine Grösse unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur und Konzentration ändert, so hat die Beobachtung kein Gewicht. Sutherland vernachlässigt den Einfluss der Wasserhülle auf das Ion und beschäftigt sich mit dem Teil der Hypo-

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 385 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **18**, 300 (1895).
[3]) Diese Zeitschr. **19**, 13 (1896).
[4]) Diese Zeitschr. **31**, 196 (1899).
[5]) Phil. Mag. Februar 1902, 161.

these, dass die dielektrische Kapazität des Ions einen Bestandteil von grosser Wichtigkeit bilde. Er modifiziert auf dieser Grundlage die Gleichungen und gelangt so zu dem korrigierten Ionisationskoeffizienten:

$$\alpha = \frac{\lambda\eta}{\lambda_\infty \eta_\infty} \cdot \frac{1}{x},$$

worin x eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten von Wasser und gelöstem Stoffe ist. Aus diesen Gründen verschwinden die Ionengrössen, obwohl sie in Sutherlands Bewegungsgleichung enthalten sind, aus dem korrigierten Werte für α, den er erhält, ausgenommen so weit, als sie den Faktor $\frac{1}{x}$ zu ändern vermögen, der von den Dielektrizitätskonstanten abhängig ist. Dies schreibt sich daher, dass er die Ionengrösse als unabhängig von der Konzentration auffasst. Für den Fall von *NaCl* findet er, dass die Beziehung zwischen $x\alpha$ und der Konzentration sich näherungsweise darstellen lässt, wie folgt:

$$x\alpha - 0{\cdot}697 = 0{\cdot}1155[1{\cdot}62 - m^{1/3}]^2.$$

Dann betrachtet er die Sache mit Rücksicht auf seine Ansicht von der dualen Konstitution des Wassers (auf die wir noch später zurückkommen werden) und schliesst, dass die obige Gleichung sich als Gleichgewichtsgleichung auffassen lasse, dass die Angelegenheit aber nicht weiter zu verfolgen sei, bis die dielektrischen Kapazitäten von Lösungen quantitativ untersucht seien. Endlich wendet er seine Gleichungen zur näherungsweisen Bestimmung der Grösse der Ionen an, eine Methodik, die nach unsern vorher gebrachten Ansichten ungenau ist, die aber, wenn man eine durch unsere Grundhypothese bedingte Modifikation anbringt, die wirklichen Grössen der Ionenaggregate ergeben müsste[1]).

Neuerdings versuchte Traube[2]), die van't Hoffsche Formel auf das Massenwirkungsgesetz zu gründen, indem er den gelösten Stoff in die Reaktion brachte. Er nimmt an, dass das Wasser aus einzelnen und doppelten Molekeln sich zusammensetze (eine Voraussetzung, die sich mit Sutherlands Untersuchungen über die molekulare Konstitution des Wassers nicht vereinen lässt), und dass die „Ionen des Salzes (gleichgültig ob dissociiert oder nicht) die Fähigkeit besitzen, sich mit den einzelnen Molekeln des vorhandenen Lösungsmittels zu verbinden, und die doppelten Molekeln zu dissociieren." Sodann entwickelte er unter Verwendung der Gleichgewichtsgleichungen, was allerdings ernster Kritik offen zu liegen scheint, und unter gewissen Annäherungen die van't

[1]) Siehe Abschnitt 18a.

[2]) Phil. Mag. August 1904, 164.

Hoffsche Beziehung aus dem Gesetz der Massenwirkung. Traube schliesst, dass, „wie einige unserer Begründungen nur näherungsweise gelten, deshalb auch die Gleichung keine exakte Gültigkeit haben könne," und begründet so die angenommene Ungenauigkeit der van't Hoffschen Formel mit der Ungenauigkeit der Näherungen, durch die er sie erreicht.

Es scheint schwer möglich, dass eine erlaubte (legitimate) Anwendung des Massenwirkungsgesetzes unter den von Traube gemachten Annahmen zur van't Hoffschen Formel führen kann. Die Reaktionsgleichung, die Traubes Hypothese entstehen lassen würde, müsste die Form haben:

$$NaCl + m(H_2O) + n[(H_2O)_2] \rightleftarrows Na\,\frac{m+2n}{2}\,H_2O + Cl\,\frac{m+2n}{2}\,H_2O,$$

und die Gleichgewichtsgleichung würde sein:

$$K\,V(\text{Konzentration von } H_2O)^m.[\text{Konzentration von } (H_2O)_2]^n = D^2.$$

Das heisst nun aber, wenn wir die Konzentration des Wassers bei grosser Verdünnung als praktisch konstant annehmen, wir erhalten einfach:

$$K = \frac{D^2}{V},$$

also Ostwalds Gesetz, an Stelle von van't Hoffs Formel.

4. Möglichkeit einer rationalen Basis für die van't Hoffsche Formel.

Auf erlaubtem Wege lässt sich nichts mehr, als Ostwalds Gesetz aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten, nämlich durch einfaches Einführen der Annahme der dualen Konstitution des Wassers, die durch die Wirkung der einzelnen Moleküle des gelösten Stoffes modifiziert wird, — wie es beide, Sutherland und Traube, getan haben. Aber wenn es erlaubt ist, das dissociierte Salz so aufzufassen, dass es in der Form von Ionenaggregaten besteht, die je eine bestimmte Anzahl von Atomen in Verbindung mit Wasser enthalten, — und die undissociierten Salzmolekeln so, dass sie Molekularaggregate mit einer verschiedenen Anzahl von Molekeln in Verbindung mit Wasser bilden, so gelangen wir auf einmal zu einer allgemeinen Beziehung, die genau den versuchsmässigen Tatsachen entspricht. Auf dieser Stufe ist es unnötig, die Theorie der dualen Konstitution des Wassers einzuführen, und die Hypothese genügt in einfachster Form. Wenn wir annehmen, dass n Molekularaggregate von denen jedes a Molekeln KCl enthält, mit Wasser reagierend a Molekularaggregate ergeben, von denen jedes n

Atome KCl enthält, und eine gleiche Zahl für Cl, gemäss der Gleichung:

$$n[a(KCl)bAq.] + cAq. \rightleftarrows a[nKdAq] + a[nClcAq.],$$

in der natürlich:

$$bn + c = a(d + e),$$

so erhalten wir die Gleichgewichtsgleichung:

$$K V^n (\text{Wasserkonzentration})^c = D^{2a}.$$

Für verdünnte Lösungen können wir die Wasserkonzentration als konstant annehmen, und wir kommen zu der Beziehung:

$$K = \frac{D^{2a}}{V^n},$$

was wir zum bessern Vergleich mit der van't Hoffschen Formel folgendermassen schreiben können:

$$K = \frac{D^{\frac{2a}{n}}}{V},$$

während van't Hoffs Formel:

$$K = \frac{D^{3/2}}{V}$$

lautet.

Wenn a gleich n wird, so haben wir Ostwalds Gesetz.

Wenn:

$$\frac{2a}{n} = \frac{3}{2},$$

so haben wir, wenn wir:

$$a = 3 \quad \text{und} \quad n = 4$$

setzen, van't Hoffs Gesetz. Wenn wir n und a andere Werte geben, so sind wir imstande, die Gesetze für die andern Klassen von Elektrolyten herzustellen.

In Fig. 4 sind die wirklichen Werte von $\log D$ gezeichnet, entsprechend dazu die Werte von $\log V$ für KCl[1]). Wir sehen, dass die Werte nahezu eine gerade Linie ergeben, dass aber die Tangente des Neigungswinkels nicht genau $\frac{2}{3}$ ist (wie es durch die gestrichelte Linie dargestellt werden würde), sondern vielmehr nahezu $\frac{2 \cdot 2}{3 \cdot 2}$. Es wird noch später gezeigt werden, dass wir nach Korrektion des Ionisierungskoeffizienten für innere Reibung und Änderung der Ionengrösse einen Wert erhalten können, der genau $\frac{2}{3}$ ist.

Wir können die allgemeine, oben ausgeführte Gleichgewichtsgleichung verbildlichen, wenn wir, auf den Fall von KCl Bezug nehmend:

[1]) Diese Werte sind nach den von Kohlrausch gegebenen Werten unkorrigiert berechnet.

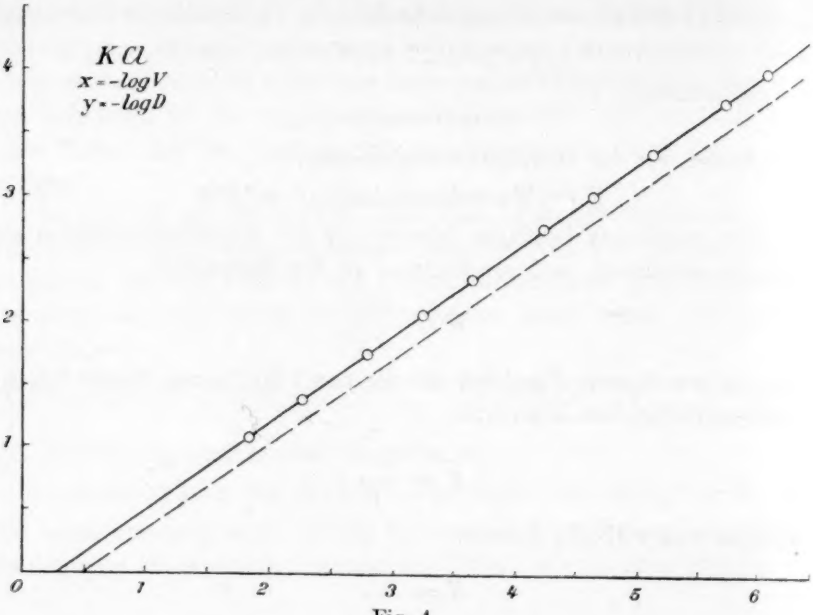


Fig. 4.

m	$-\log D$	$-\log V$
0·0001	4·00	6·10
0·0002	3·70	5·69
0·0005	3·31	5·12
0·001	3·01	4·67
0·005	2·32	3·66
0·01	2·03	3·23
0·02	1·73	2·81
0·05	1·35	2·26
1	1·06	1·86

$$a = 3 \quad \text{und} \quad n = 4$$

setzen. Schreiben wir die vermutete Reaktion für KCl in graphischer Form auf, unter der Voraussetzung, dass das molekulare Salzaggregat $(KCl)_3$ ist, und dass die molekularen Ionenaggregate K_4 und Cl_4 sind:

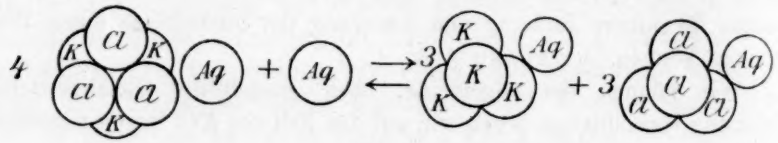


Fig. 4b.

was uns die Gleichgewichtsgleichung ergibt, wie folgt:

$$K^2 V^4 = D^6 \quad \text{oder:} \quad K = \frac{D^3}{V^2},$$

so wird es klar, dass die Hypothese der aus Molekularaggregaten bestehenden Ionenkerne in Übereinstimmung mit einer möglichen rationalen Basis für das van't Hoffsche Gesetz ist, und es wird im folgenden deutlich werden, dass der Wert des Ionisationskoeffizienten sich in Übereinstimmung mit der hier aufgebrachten Ansicht (die fordert, dass die Grösse des hydratisierten Ions eine Funktion von Temperatur und Konzentration ist) derart korrigieren lässt, dass sich eine genaue Übereinstimmung zwischen dem van't Hoffschen Gesetz und den versuchsmässigen Tatsachen ergibt.

Es fällt natürlich auf, dass kryoskopische Bestimmungen nicht mit der Voraussetzung in Übereinstimmung sind, dass die Ionenkerne zu K_4 und Cl_4 anzunehmen seien. Es muss jedoch ins Gedächtnis zurückgerufen werden, dass Gefrierpunktsbestimmungen nur relativen Wert besitzen, und dass alle Stoffe in Wirklichkeit als Molekularaggregate in Lösung existieren können. Aber die obigen Betrachtungen sind nur versuchsweise angeführt worden, um möglicherweise zu zeigen, dass das van't Hoffsche Gesetz mit seinen exakten Indizes vielleicht auf einer rationalen Grundlage ruhen kann, die, wie es bei Ostwalds Gesetz der Fall ist, direkt aus dem Massenwirkungsgesetze herstammt. Jedenfalls lässt aber die schlüssige Übereinstimmung von van't Hoffs Gesetz mit den durch den Versuch gefundenen Tatsachen, in dem hier später untersuchten Falle des Chlorkaliums, vermuten, dass die vollständige Übereinstimmung der van't Hoffschen Formel mit den Versuchszahlen eher in einer Korrektion des Ionisationskoeffizienten zu suchen ist, als in dem Ausfluchtsmittel gebrochener Indizes oder komplexer Formeln.

Bei der später erfolgenden Anwendung des van't Hoffschen Gesetzes wird es zweckmässiger sein, an Stelle der Konzentrationsausdrücke von der Form:

$$\frac{\alpha}{V},$$

und:

$$\frac{1-\alpha}{V},$$

die Ausdrücke:

$$\frac{\alpha}{h},$$

und:

$$\frac{1-\alpha}{h},$$

zu benutzen, in denen h die „Hydratisierung" ist, das bedeutet eine Zahl, die das Verhältnis zwischen der Äquivalentzahl Wasser und der

Äquivalentzahl gelöstem Stoffe darstellt. Für den Wert von h haben wir in Ausdrücken der Konzentration:

$$h = \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{1000\,\varrho}{m} - E\right),$$

worin ε das Äquivalentgewicht des Wassers = 18·016 ist, und E das Äquivalentgewicht des gelösten Stoffes ist, für den Fall des Chlorkaliums also 74·60.

Für hohe Verdünnungen ist h natürlich einfach proportional zu V. Aber es wurde dem Volumen aus zwei Gründen vorgezogen:

Einmal, weil der ins Auge zu fassende Endzweck der ist, eine Beziehung sowohl für konzentrierte, wie auch für verdünnte Lösungen zu finden (und für diesen Zweck ist eine Molekularbeziehung bei weitem einer Volumenbeziehung vorzuziehen) und dann lassen sich so selbst bei mässigen Verdünnungen bessere Ergebnisse erzielen.

Hiernach wird also das van't Hoffsche Gesetz in folgender Form geschrieben:

$$K = \frac{\left(\frac{\alpha}{h}\right)^3}{\left(\frac{1-\alpha}{h}\right)^2}.$$

5. Der Einfluss der Ionengrösse auf die Leitfähigkeit.

Im Jahre 1850 führte Sir G. G. Stokes[1]) in einer seiner klassischen Untersuchungen aus, dass bei der Bewegung einer Kugel mit kleiner Geschwindigkeit in einer viskosen Flüssigkeit der Bewegungswiderstand proportional dem Produkt $\eta r V$ ist, wobei η die innere Reibung der Flüssigkeit, r den Kugelradius und V die Geschwindigkeit der Kugel darstellen. Die gleichförmige Grenzgeschwindigkeit der Kugel ist deshalb dem Produkt $r\eta$ umgekehrt proportional. Stokes machte von diesem Ergebnis in einer Betrachtung über das Schweben feiner Wasserdampfteilchen in Form von Wolken Anwendung. Er berechnete, dass die Endgeschwindigkeit für ein Wassertröpfchen von einem Zehntausendstel Zoll Durchmesser, das in freier Luft fällt, etwa ein Zoll für die Minute betragen würde, und kam zu dem Schluss, dass die offensichtliche Verteilung der Wolken hauptsächlich von der innern Reibung der Luft herrühre.

Stokes Theorie scheint genau für den Fall der Ionenbewegungen in einem Elektrolyten unter dem Einflusse elektrischer Kräfte zu gelten,

[1]) Über die Wirkung der innern Reibung von Flüssigkeiten auf die Pendelbewegung. Stokes mathem. und physik. Abhandl. **3**, 59.

und es ist seltsam, dass man sich so wenig bemüht haben sollte, dies Ergebnis nutzbringend in quantitative Beziehungen zu den Leitfähigkeitserscheinungen zn bringen. Sutherland hat in dieser Richtung Anstrengungen gemacht, jedoch sind diese unfruchtbar geblieben, auf Grund seiner Annahme, dass die Ionen unveränderliche Grösse besässen. Er war der Ansicht, dass Stokes Ergebnis sich nur dann mit den bekannten Tatsachen der Leitfähigkeitserscheinungen in Einklang bringen liesse, wenn man den Einwirkungen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes eine Rolle von höchster Wichtigkeit in bezug auf die Änderungen der Ionenbewegungen zuschriebe. Darum kam die Ionengrösse nicht direkt in den korrigierten Wert der von ihm erhaltenen Ionisationskoeffizienten hinein.

Aber Stokes Theorie lässt sich sogleich mit den Leitfähigkeitszahlen in gewissen Fällen, wo die Änderungen der Dielektrizitätskonstanten keine wesentliche Rolle spielen können, in Einklang bringen, wenn man die Hypothese macht, dass die Ionengrösse eine Funktion von Temperatur und Konzentration ist. Diese Grössenänderung ist, wie sich bei der Anwendung von Stokes Theorie zeigt, von beträchtlichem Umfang und lässt sich deshalb nur den Änderungen der Wassermenge zuschreiben, mit der das Ion verbunden ist. Hiernach spielen gemäss unserer Grundhypothese die mit Temperatur und Konzentration veränderlichen Dimensionen des Ions die wichtigste Rolle. Bei Lösungen mässiger Konzentration scheint es, als ob die Ionisierung durch Änderungen der Dielektrizitätskonstante in unbekannter Weise beeinflusst werden kann, was möglicherweise zu einer Hypothese von der von Sutherland formulierten Art einladet. Aber es sind zwei wichtige Fälle vorhanden, wo die Änderung der Dielektrizitätskonstante eine nur kleine, wenn überhaupt eine Wirkung auf die Ionisierung ausübt, und folglich die Ionengrösse und die innere Reibung der Flüssigkeit vollständig die sich aus einem gegebenen Potentialabfall ergebende Bewegung bestimmen muss.

6. Der Fall von Temperatur-Leitfähigkeitsbeziehungen bei unendlicher Verdünnung.

Es ist richtig, dass die minimale Verdünnung, bei der praktisch vollständige Ionisation statthat, sich mit der Temperatur verändert, gemäss der mit steigender Temperatur erfolgenden Abnahme der Ionisation. Aber die extrapolierten Zahlen für Temperaturleitfähigkeit für unendliche Verdünnung schliessen nicht die Dielektrizitätskonstante ein, wie wenn die Ionisation vollständig ist.

Diese Zahlen sind bereits sehr genau bestimmt worden, sie haben unter den Händen von Kohlrausch den Ausgangspunkt zu einer Reihe interessanter Beziehungen gebildet, und da das störende Element der Veränderung der Dielektrizitätskonstante nicht in sie eintritt, so sind sie wohl geeignet für eine Betrachtung in Verbindung mit der von Stokes aufgestellten physikalischen Grundlage für die Bewegung einer Kugel in einem viskosen Medium. Fernerhin ist bei grosser Verdünnung die innere Reibung des Mediums diejenige des Wassers und die Abhängigkeit der innern Reibung von der Temperatur ist für Wasser bereits sehr genau festgestellt worden[1]).

Es ist nicht leicht, unter diesen Umständen irgend einen Grund dafür anzuführen, um dessen willen die Anwendung von Stokes' Ergebnis auf die Dynamik der Ionen nicht genau die relativen Grössen der Ionen ergeben sollte. Die Theorie führt unweigerlich zu dem Schlusse, dass die Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung umgekehrt proportional zu ihren Radien sind. Dieser Schluss wurde von Sutherland deswegen verworfen, weil er die Ionen als unhydratisiert annahm, er wird aber ganz verständlich, wenn wir Änderungen der Ionengrösse als von der Verbindung mit Wasser herrührend auffassen. Wenn dies sicher gestellt ist, dann verschwindet jeder a priori Grund für die Annahme, dass die eingeschlossenen rein dynamischen Betrachtungen nicht auf die Geschwindigkeiten der Ionen angewendet werden können, wie sie sich aus den Temperatur-Leitfähigkeitsbeziehungen bei unendlicher Verdünnung herleiten[2]).

7. Der Fall der isothermen Leitfähigkeits-Konzentrationsbeziehungen.

In diesem Falle ist es vielleicht nicht so klar, dass die Änderungen der Dielektrizitätskonstante des Wassers, die durch die vom gelösten Stoffe bedingten Modifikationen in seiner Konstitution verursacht werden, nicht in einiger Ausdehnung in den isothermen Leitfähigkeits-Konzentrationsbeziehungen eine Rolle spielen müssen. Es erscheint jedoch wahrscheinlich, dass bei grossen Verdünnungen die Konstitution der gesamten Wassermasse nur wenig durch eine geringe Menge gelösten Stoffs verändert werden wird. Wir führen deshalb die Hypothese ein, dass die Wirkung der Konzentration auf die Dielektrizitätskonstante bei beträchtlicher Verdünnung zu vernachlässigen ist. Das Ergebnis im untersuchten Falle ist, dass ein Gesetz der von einer exakten Hydrati-

[1]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **185, 444** (1894).

[2]) Siehe über diese Angelegenheit noch weiter Abschnitt 18a.

sierungskraft abhängigen radialen Änderung des Ionenaggregates sich finden lässt, das mit grosser Genauigkeit bis zu zehntelnormalen Lösungen herab gültig ist, ohne dass die dabei gemachten Fehler ein Zweitausendstel überschreiten. Dies scheint die Annahme zu rechtfertigen, dass kein Faktor vorhanden ist, der bei höhern Verdünnungsgraden die exakte Anwendbarkeit der benutzten dynamischen Betrachtungen stört. Das Nachlassen der Genauigkeit unter zehntelnormalen Lösungen zeigt möglicherweise an, dass der störende Faktor wirksam zu werden beginnt.

8. Anwendung von Stokes' Theorie.

Wenn wir uns der in der obenerwähnten Arbeit benutzten Bezeichnungsweise bedienen[1]), so haben wir:

$$\lambda = \alpha(w + v),$$

und für den wahren Wert von α:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \cdot \frac{u_\infty + v_\infty}{u + r},$$

wobei: $$u = qU,$$

und: $$v = qV$$

die sogenannten „Beweglichkeiten" der Ionen darstellen, und U und V die Ionengeschwindigkeiten unter einem Potentialabfall von einem Volt auf den Zentimeter. $q = 98360$ Coulombs.

Nun sind U und V die Grenzgeschwindigkeiten, die von den Kugeln mit den Radien r' und r'', die sich in einem Medium von der Fluidität f bewegen, angenommen werden. Nach Stokes' Theorie ist die Grenzgeschwindigkeit einer Kugel vom Radius r in einem solchen Medium proportional zu:

$$\frac{f}{r}.$$

Wenn wir die Fluidität bei unendlicher Verdünnung und der Normaltemperatur (18°) als Einheit annehmen, so liefert uns Stokes' Theorie für isotherme Konzentrationsänderungen:

$$\frac{u}{u_\infty} = f\frac{r_\infty}{r'}''; \quad \frac{v}{v_\infty} = f\frac{r_\infty}{r''}''.$$

Ohne dass wir eine weitere Annahme ausser der Gestalt der funktionellen Beziehung zwischen der Grösse des Ions und der Konzentration:

$$\frac{r_\infty}{r} = 1 + \varphi(h)$$

[1]) Bousfield und Lowry, loc. cit. 37.

machen, worin h die Hydratisierung bedeutet, so dass:

$$u = fu_\infty(1+\varphi'(h)) \text{ und } v = f.v_\infty(1+\varphi''(h))$$

ist, so folgt daraus, da ja:

$$\lambda_\infty = u_\infty + v_\infty$$

dass, $$\lambda = af[\lambda_\infty + u_\infty\varphi'(h) + v_\infty\varphi''(h)]$$

oder, wenn wir setzen:

$$f(h) = \frac{u_\infty\varphi'(h) + v_\infty\varphi''(h)}{\lambda_\infty},$$

so erhalten wir: $$\lambda = af\lambda_\infty(1+f(h));$$

es besitzt also unser korrigierter Wert für den Ionisationskoeffizienten die Form:

$$a = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.\frac{1}{f}.\frac{1}{1+f(h)}.$$

Es wird aus Abschnitt 11 später deutlich werden, dass die Form der Funktion $f(h)$ in dem betrachteten Falle $Bh^{-2/3}$ ist, so dass wir unter der Annahme, dass $f(h)$ und $\varphi(h)$ die gleiche Form aufweisen:

$$B\lambda_\infty = B'l' + B''l''$$

erhalten, worin l' und l'' die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen bei unendlicher Verdünnung sind, während B' und B'' die Konstanten für die getrennten Ionen darstellen.

Wir werden hiernach also die gleiche additive Beziehung für die radialen Konzentrationskoeffizienten erhalten, wie sie von Kohlrausch im Falle der Temperaturkoeffizienten bei unendlicher Verdünnung gefunden wurden (siehe weiter unten).

Für den Fall der Temperaturänderungen bei unendlicher Verdünnung, der im nächsten Abschnitte betrachtet werden soll, ergibt uns die Anwendung von Stokes' Theorie einfach:

$$\frac{l}{l_{18}} = \frac{r_{18}}{r}.\frac{f}{f_{18}}.$$

9. Änderung der Ionengrösse bei unendlicher Verdünnung mit der Temperatur.

In diesem Falle ist die Fluidität der Lösung einfach die Fluidität des Wassers, und wir können diese mit grosser Genauigkeit durch folgende Formel darstellen:

$$\frac{f}{f_{18}} = 1 + A_1T + B_1T^2,$$

worin $T = t - 18^0$, und $A = 0{\cdot}0251$, $B = 0{\cdot}000115$ ist[1]).

[1]) Siehe Bousfield und Lowry, Proc. Roy. Soc. **71, 47.**

Kohlrausch zeigt in seiner Abhandlung vom Jahre 1901, dass die Beweglichkeiten getrennter Ionen sich zwischen 0 und 36° mit grosser Genauigkeit durch folgende Formel ausdrücken lassen:

$$\frac{l}{l_{18}} = 1 + \alpha T + \beta T^2,$$

in der α und β die Temperaturkoeffizienten für das Ion sind.

Hiernach erhalten wir aus der Gleichung:

$$\frac{l}{l_{18}} = \frac{r_{18}}{r} \cdot \frac{f}{f_{18}}$$

den Ausdruck:

$$\frac{r_{18}}{r} = \frac{1 + \alpha T + \beta T^2}{1 + A_1 T + B_1 T^2}.$$

Dies ist nun ein genauer Ausdruck für das Verhältnis der Ionenradien bei unendlicher Verdünnung in Fällen, wo die parabolische Temperaturleitfähigkeitsformel Gültigkeit besitzt, und er liefert uns den Wert des Verhältnisses für jede beliebige Temperatur, für die die Temperaturkoeffizienten bekannt sind. Die meisten der verfügbaren Leitfähigkeitstemperaturkoeffizienten gründen sich auf zwischen 0 und 36° angestellte Beobachtungen, so dass wir nicht in der Lage sind, mit Genauigkeit unsere Untersuchungen über diesen Temperaturbereich hinaus fortzusetzen. Weiterhin lässt sich die Annahme, dass die parabolische Temperaturleitfähigkeitsformel innerhalb dieser Grenzen ihre Gültigkeit für alle Elektrolyten behält, nicht rechtfertigen.

Innerhalb dieser Grenzen können wir aber einfach und mit genügender Genauigkeitsannäherung schreiben:

$$\frac{r_{18}}{r} = 1 + AT + BT^2,$$

und können A und B als die Radialtemperaturkoeffizienten der Ionen bezeichnen. Durch Dividieren oder Gleichsetzen der Koeffizienten erhalten wir:

$$A = \alpha - A_1 = \alpha - 0{\cdot}0251,$$
$$B = \beta - B_1 - AA_1 = \beta - 0{\cdot}0251\,A - 0{\cdot}000115.$$

In Tabelle 2 sind die Beweglichkeiten l und die Temperaturkoeffizienten α und β für die einzelnen Ionen, wie sie sich nach Kohlrausch berechnen, aufgestellt. Ferner sind dort auch noch die nach den oben entwickelten Ausdrücken berechneten Radialtemperaturkoeffizienten A und B der einzelnen Ionen gegeben, ebenso die Radien für die Ionen bei -2, 18 und 38°, bezogen auf den Radius des H-Ions bei 18° als Einheit.

Zwischen den Radialtemperaturkoeffizienten A und B existiert für alle die Ionen eine lineare Beziehung, d. h.:

$$B = 0{\cdot}0000088\,(1 - 1000\,A).$$

Die nach der obigen Formel berechneten Werte von B sind in der Tafel gegeben, ebenso ihre Differenzen von den aus den Versuchswerten der Temperaturkoeffizienten abgeleiteten.

Tabelle 2.

Ion	l_{18}	$\alpha\,10^4$	$\beta\,10^3$	$A\,10^4$	$B\,10^6$	B ber.	Diff.	Radius des Ions, bezogen auf den Radius von H' bei 18° als Einheit		
								— 2°	18°	38°
H	318	154	— 33	— 97	+ 94	+ 94	±	0·801	1·000	1·196
OH	174	179	+ 8	72	72	72	±	1·541	1·828	3·078
NO_3	61·8	203	47	48	51	51	±	4·57	5·145	5·59
J	66·4	206	52	45	48	48	±	4·28	4·79	5·17
ClO_3	57	207	54	44	47	47	±	4·99	5·58	6·01
Cl	65·4	215	67	36	40	40	±	4·41	4·86	5·16
Rb	67·9	217	69	34	37	39	— 2	4·29	4·68	4·96
K	64·7	220	75	31	36	36	±	4·53	4·91	5·17
NH_4	63·7	223	79	28	32	33	— 1	4·64	4·99	5·23
$^1/_2\,SO_4$	69	226	84	25	30	31	— 1	4·31	4·61	4·80
Ag	54·7	231	93	20	26	26	+	5·50	5·81	6·00
$^1/_2\,Sr$	53	231	93	20	26	26	+	5·68	6·00	6·19
F	45·5	232	94	19	25	25	+	6·63	6·99	7·20
JO_3	33·9	233	96	18	24	24	+	8·91	9·38	9·65
$C_2H_3O_2$	34	236	101	15	22	22	+	8·95	9·35	9·58
$^1/_2\,Ba$	57	239	106	12	19	19	+	5·38	5·58	5·68
$^1/_2\,Cu$	49	240	107	11	18	18	+	6·27	6·49	6·60
$^1/_2\,Pb$	61·5	244	114	7	15	15	+	5·05	5·17	5·22
Na	43·5	245	116	6	14	14	+	7·15	7·31	7·37
$^1/_2\,Mg$	46·0	255	132	+ 4	5	5	+	6·93	6·91	6·84
$^1/_2\,Zn$	46	256	133	+ 5	4	4	+	7·00	6·91	6·82
Li	33·4	261	142	+ 10	0	0	+	9·68	9·52	9·33
$^1/_2\,CO_3$	70	269	155	+ 18	— 7	— 7	+	4·72	4·54	4·39

Diese Beziehung stimmt mit der von Kohlrausch in seiner Abhandlung vom Jahre 1901 aufgestellten Beziehung überein, nämlich:

$$\beta = 0{\cdot}0163\,(\alpha - 0{\cdot}0174),$$

und sie ergibt sich auch wirklich aus derselben, wenn wir für α und β ihre Werte in Ausdrücken von A und B einsetzen. Kohlrausch bemerkte, dass seine Beziehung sich näherungsweise folgendermassen ausdrücken lasse: $\beta = 0{\cdot}0177\,(\alpha - 0{\cdot}0177)$,

woraus es deutlich wurde, dass die Leitfähigkeiten ungefähr bei der Temperatur — 39° dem Nullwerte zustrebten, und er wies darauf hin, dass die innere Reibung des Wassers in der Gegend dieses Punktes unendlich wird. In die oben angeführte Beziehung zwischen A und B tritt die innere Reibung des Wassers nicht weiter ein. Der Ausdruck für die Leitfähigkeit ist:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{18}} = \frac{f}{f_{18}}(1 - AT + BT^2),$$

und das Verschwinden der Leitfähigkeit bei -39^0 ergibt sich direkt aus dem Nullwerden des Faktors f.

Ein Vergleich der Werte für die Ionenradien bei verschiedenen Temperaturen, wie sie in der Tabelle gegeben sind, zeigt, dass alle die Ionen, mit Ausnahme der vier letzten in der Tabelle aufgeführten, steigend Wasser aufnehmen, wenn die Temperatur innerhalb der Grenzen 0 und 40^0 steigt. Über diesen Punkt hinaus führen uns die Versuchswerte nicht, doch lehrt eine rohe Extrapolation, dass die absorbierte Wassermenge an verschiedenen Punkten für verschiedene Ionen ein Maximum erreichen würde, noch bevor die Temperatur von 30^0 erreicht wäre, und dass dann das in Verbindung befindliche Wasser sich vermindert. Es bedarf jedoch noch der Leitfähigkeitszahlen für ein weiteres Temperaturgebiet, um endgültig festzustellen, bei welchen Temperaturen die maximalen Wasserbindungen statthaben[1]).

Beim Wasserstoffion nimmt der Radius seines Wassermantels innerhalb der Grenzen $0 - 40^0$ mit einer Geschwindigkeit von etwa 1% für jeden Grad zu. Die Geschwindigkeit für die andern Ionen vermindert sich schnell, wenn wir in der Tabelle weiter nach unten gehen, bis wir zum Natriumion gelangen, das sich über ein beträchtliches Temperaturgebiet hin nur wenig an Grösse verändert. Noch weiter unten kommen *Mg*, *Zn* und *Li*, die beim Ansteigen der Temperatur Wasser verlieren, und zum Schlusse kommt CO_3-Ion, das am schnellsten von allen Wasser verliert.

Es wird deutlich, dass in den verschiedenen Ionengruppen eine Beziehung zwischen Ionengrösse und Äquivalentgewicht besteht. Um einen genauern Vergleich durchführen zu können, würde es notwendig werden, die Ionen bei ihren Minimalgrössen zu vergleichen, diese liegen jedoch unterhalb der Grenzen, zu denen wir durch Extrapolation gelangen. Wenn wir jedoch die Grössen bei 18^0 verwenden (die den reziproken Werten der Beweglichkeiten bei 18^0 proportional sind), so finden wir, wenn

r den Radius des Ions darstellt (unter Annahme des Wasserstoffionenradius bei 18^0 und unendlicher Verdünnung als Einheit), und wenn E sein Äquivalentgewicht bedeutet, dass wir für die Gruppe *Li*, *Na*

[1]) Möglicherweise werden dann auch noch genauere Werte für die Temperaturkoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Nöten sein, da es nicht ganz unbedenklich ist, die Annahme zu machen, dass die Werte für tausendstelnormale Lösungen denen für „unendliche Verdünnung" gleich seien.

und K näherungsweise folgende Beziehung haben:

$$r = 10{\cdot}54 - 0{\cdot}144\,E.$$

Rb fällt auch unter diese Formel, wenn das halbe Äquivalentgewicht zur Verwendung gelangt.

Für die Gruppe: $^1/_2\,Mg$, $^1/_2\,Cu$, $^1/_2\,Sr$, $^1/_2\,Ba$, haben wir:

$$r = 7{\cdot}2 - 0{\cdot}0235\,E.$$

Das $^1/_2$ Zinkion liegt nicht weit von dieser Gruppe entfernt.

Für die Gruppe: $^1/_2\,CO_3$, NO_3, ClO_3, haben wir:

$$r = 3{\cdot}95 + 0{\cdot}0195\,E.$$

Das $^1/_2\,SO_4$-Ion kommt dieser Gruppe nahe.

Eine Beziehung zwischen den Beweglichkeiten Li, Na und K wurde von Kohlrausch in seiner Arbeit vom Jahre 1900 in folgender Form aufgestellt:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{l_K} + \frac{1}{l_{Li}}\right) = \frac{1}{l_{Na}}.$$

Von der in der Tabelle gegebenen Reihe Ionen ist das Wasserstoffion das kleinste und das Lithiumion bei 18° das grösste. Bei dieser Temperatur beträgt das Volumen des Lithiumions das 863fache desjenigen des Wasserstoffions.

10. Beziehungen zwischen den radialen Temperaturkoeffizienten.

Es ist bereits darauf hingewiesen worden, dass B eine Funktion von A in folgender Form ist:

$$B = 0{\cdot}0000088\,(1 - 1000\,A).$$

Kohlrausch zeigte in seiner Arbeit vom Jahre 1901, dass die Temperaturkoeffizienten der Elektrolyten in additiver Beziehung zu denen der einzelnen Ionen stehen. Das gleiche Ergebnis, wenigstens soweit die radialen Temperaturkoeffizienten A und B in Betracht kommen, leitet sich aus unserer Hypothese ab.

Wenn l' und l'' die Beweglichkeiten der beiden Ionen des Elektrolyten bei irgend einer Temperatur t vorstellen, und λ die molekulare Leitfähigkeit ist, so haben wir:

$$\lambda = l' + l''.$$

Ferner ergibt sich:

$$\frac{l'}{l'_{18}} = \frac{r'_{18}}{r'} \cdot \frac{f}{f_{18}} = \frac{f}{f_{18}}(1 + A'T + B'T^2)$$

und:

$$\frac{l''}{l''_{18}} = \frac{r''_{18}}{r''} \cdot \frac{f}{f_{18}} = \frac{f}{f_{18}}(1 + A''T + B''T^2).$$

Hieraus finden wir:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{18}} = \frac{f}{f_{18}}(1 + AT + BT^2),$$

worin:
$$A = \frac{A'l'_{18} + A''l''_{18}}{\lambda_{18}}$$

und:
$$B = \frac{B'l'_{18} + B''l''_{18}}{\lambda_{18}}.$$

Diese Beziehungen haben die gleiche Form, wie Kohlrauschs additive Beziehungen für die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten.

Weiterhin zeigte Kohlrausch in seiner Abhandlung vom Jahre 1901, dass die Temperaturkoeffizienten für die einwertigen Ionen:

Li, Na, Ag, NH_4, K, Rb, H

mit den Beweglichkeiten durch folgende Beziehung näherungsweise verbunden sind:

$$\alpha = 0{\cdot}0065 + 0{\cdot}0683\left(\frac{1}{l_{18}}\right)^{0{\cdot}3545}.$$

In seiner Arbeit vom Jahre 1902 änderte er diese Beziehung ab und fand, dass mit Ausnahme des Wasserstoffions alle einwertigen Ionen näherungsweise folgender Beziehung Genüge leisten:

$$\alpha = 0{\cdot}03536 - 0{\cdot}000329\,l + 0{\cdot}0000018\,l^2.$$

Nachdem hierin schon vorher B in Ausdrücken von α gegeben worden war, und nun α in Ausdrücken der Beweglichkeiten, so folgte hieraus, dass für diese Ionen alle die Temperaturleitfähigkeitsbeziehungen sich näherungsweise aus der einfachen Beweglichkeitskonstante ableiten liessen.

Diese Beziehungen waren natürlich auch kompliziert und schlossen die Konstanten der innern Reibungen ein.

Auf Grund der in Erwägung stehenden Hypothese nimmt die Beziehung zwischen A und l näherungsweise eine lineare Gestalt an. Diese Beziehung lässt sich ausdrücken, wie folgt:

$$A = 0{\cdot}0054 - 0{\cdot}000131\,l.$$

Die Unterschiede zwischen den Versuchswerten von A und den nach dieser Formel berechneten lassen sich aus Tabelle 3 ersehen.

Tabelle 3.

Ion	A gefunden	A berechnet	Diff.
Li	+ 0·0010	+ 0·0010	±
Na	− 0·0006	− 0·0003	− 3
Cu	− 0·0011	− 0·0010	− 1
Ag	− 0·0020	− 0·0018	− 2
NH_4	− 0·0028	− 0·0029	1
K	− 0·0031	− 0·0031	±
Rb	− 0·0034	− 0·0035	+ 1

Wie bei der entsprechenden, von Kohlrausch berechneten Beziehung ergibt das Wasserstoffion keine Übereinstimmung.

Die Tatsache, dass die Temperaturkoeffizienten funktionell mit den Beweglichkeiten verknüpft sind, ist ein ganz natürliches Ergebnis der vorliegenden Hypothese, nach der:

$$l = C\frac{1}{r}f$$

ist. Bei der Normaltemperatur 18°, bei der:

$$f = 1$$

ist, wird:

$$l = \frac{C}{r},$$

worin C eine Konstante ist.

Es ist zu bemerken, dass C nicht nur für Temperatur- und Konzentrationsänderungen eine Konstante ist, sondern es auch für verschiedene Ionen bleibt. Die Beweglichkeit des Ions bei unendlicher Verdünnung ist dem reziproken Werte des Radius proportional, und deswegen ist es natürlich, dass der Temperaturkoeffizient von r, d. h. von l, eine Funktion von l für eine Ionengruppe darstellen sollte.

In der vorhergehenden Untersuchung ist von der parabolischen Temperaturleitfähigkeitsformel Gebrauch gemacht worden. Diese ist jedoch eine empirische Formel, die ihre Gültigkeit schon bald, für die meisten Stoffe schon über 40°, verliert und für manche Substanzen selbst innerhalb dieser Grenzen keine Gültigkeit besitzt.

In einer frühern Abhandlung[1]) wurde gezeigt, dass die allgemeine Gestalt der Temperaturleitfähigkeitskurve derart ist, wie sie Fig. 5 zeigt, wobei sich ein Wendepunkt bei B findet, der anzeigt, dass dem durch die abnehmende innere Reibung bedingten Ansteigen der Leitfähigkeit gerade das Gleichgewicht gehalten wird durch die Abnahme der Leitfähigkeit, die sich von der verminderten Ionisierung herschreibt. In einer spätern Arbeit[2]) wurde der Fall des Natriumhydrats sorgfältig untersucht, dessen Leitfähigkeitskurve einen Wendepunkt aufweist, der je nach der Konzentration zwischen 45 und 105° schwankt. Es wurde gezeigt, dass der Wert der molekularen Leitfähigkeit sich genau durch folgende Gleichung darstellen liess:

$$\lambda_t = \lambda_0(1 + bt)^n . 10^{-\alpha t}.$$

Die Richtigkeit dieser Beziehung wurde für alle Natronkonzentrationen von normalen Lösungen bis herauf zu 5%igen (etwa neunzehn-

[1]) Bousfield und Lowry, Proc. Roy. Soc. **71**, 52.
[2]) Bousfield und Lowry, Phil. Trans. **204**, 304.

fach-normalen) erwiesen. Sie liefert eine Kurve und ein Maximum mit zwei Wendepunkten, ähnlich wie in Fig. 5. Es sind jedoch noch sehr viel mehr versuchsmässige Leitfähigkeitstemperaturzahlen über ein Gebiet von 0—100° erforderlich, bis der parabolische Ausdruck sich durch einen genauern Ausdruck ersetzen lässt. Wenn dies dann möglich geworden ist, dann liegt die Hoffnung nicht fern, dass die Anwendung von Betrachtungen über die Ionengrösse auf Beziehungen zwischen den damit zusammenhängenden physikalischen Konstanten führen wird — wie in Umrissen weiter oben bereits gezeigt wurde —, die sich durch Einfachheit und Durchsichtigkeit, sowie durch ein weiteres Temperaturgeltungsbereich auszeichnen werden.

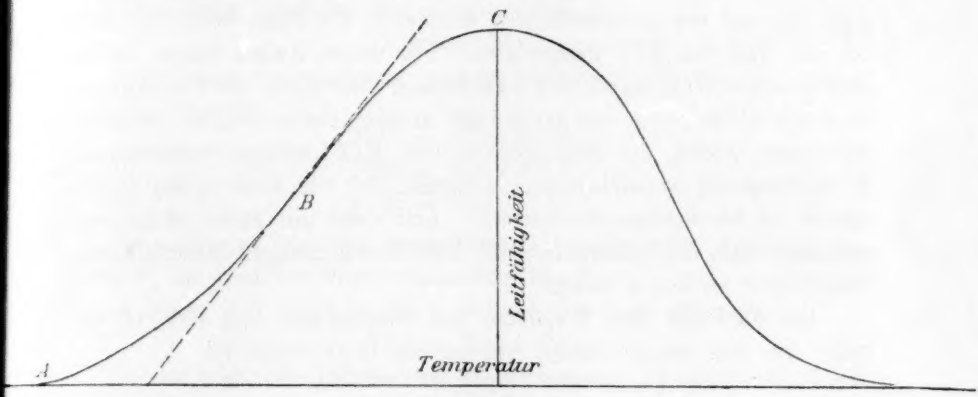


Fig. 5.

11. Änderungen der Ionengrösse mit der Konzentration.

In Abschnitt 4. dieser Arbeit war ein Versuch gemacht worden, den Schluss zu rechtfertigen, dass das van't Hoffsche Gesetz:

$$K = \frac{D^3}{v^2}$$

mit seinen bestimmten Indizes sich auf einer rationalen Grundlage aufbauen lässt und so eine exakte Beziehung zwischen Ionisierung und Konzentration ergebe. Aber gleichgültig, ob diese dort ausgeführten Betrachtungen wohlbegründet sind oder nicht, so macht es doch die grosse Annäherung der van't Hoffschen Formel an die Tatsachen wahrscheinlich, dass es, um sie vollständig mit den Versuchszahlen in Einklang zu bringen, nur mehr nötig ist, den wahren Wert für den Ionisationskoeffizienten einzuführen. Die bemerkenswerte Genauigkeit der Dichteformel, die unter Zugrundelegung der noch auf Grund dieser Hypothese zu erhaltenden Ergebnisse sich finden lässt (siehe weiter

hinten, Abschnitt 14), scheint die Berechtigung dieses Schlusses zu erweisen.

Unter der hypothetischen Annahme, dass der van't Hoffsche Ausdruck bei Anwendung des für die veränderlichen Ionengrössen korrigierten Ionisationskoeffizienten genau ist, gehen wir dazu über, die von der Hypothese geforderte Form der Funktion zu bestimmen. In Abschnitt 8 war gezeigt worden, dass der wahre Wert des Ionisationskoeffizienten, der sich aus der Anwendung von Stokes' Theorie ergibt:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{1 + F(h)}$$

ist. Hierbei wurde für die Gestalt der Funktion: $F(h)$ keine Annahme gemacht, und der nächste Schritt wird sein, die Form dieser Funktion für den Fall von KCl auszuwerten. Für diesen Zweck haben wir die sehr genauen Wertereihen für λ zu unserer Verfügung, die Kohlrausch in seiner Abhandlung vom Jahre 1900 angibt. Ferner wurden besonders für diesen Zweck die Flüssigkeiten von KCl-Lösungen verschiedener Konzentrationen versuchsmässig bestimmt, — wie noch später in Abschnitt 19 beschrieben werden wird, und zwar mit einer solchen Genauigkeit, dass die Fehlergrenze für hohe Verdünnungen innerhalb etwa 1 auf 3000 zu liegen kommt.

Die Methodik des Vorgehens zur Bestimmung von $F(h)$ ist wie folgt: Aus den obigen Zahlen wurden die Wertereihen für:

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty - f} = A,$$

welchen Quotienten wir mit A bezeichnen wollen, berechnet, so dass wir den korrigierten Ionisationskoeffizenten folgendermassen schreiben können:

$$\alpha = \frac{A}{1 + F(h)},$$

oder:

$$F(h) = \frac{A}{\alpha} - 1.$$

Wenn wir die abgeänderte van't Hoffsche Beziehung zwischen Ionisierung und Verdünnung (siehe Abschnitt 4) in der Form:

$$\log \alpha + \frac{\alpha}{3} \log \frac{1}{1 - \alpha} = \frac{1}{3} \log h - C$$

schreiben, so erhalten wir einen Näherungswert für C, der roh aus den Werten für hohe Verdünnungen, wo die Korrektion für α klein wird, bekannt ist, mit diesem Werte von C wurde eine Wertereihe von:

$$\frac{1}{3} \log h - C$$

für eine Wertereihe von h berechnet, und dann wurde durch Lösen der logarithmischen Gleichung eine entsprechende Wertereihe für α erhalten[1]).

Aus den so unter Annahme eines Näherungswertes von C gewonnenen Werten für α wurden die entsprechenden Werte von $F(h)$ nach folgendem Ausdruck berechnet:

$$F(h) = \frac{A}{\alpha} - 1.$$

Die so erhaltenen Werte von $\log F(h)$ wurden an die entsprechenden Werte von $\log h$ als Abszissen angetragen, und sofort wurde es deutlich, dass zwischen $\log F(h)$ und $\log h$ eine lineare Beziehung besteht, die in einer Beziehung folgender Gestalt herauskommt:

$$F(h) = Bh^{-n}.$$

Eine Reihe von wachsend genauern Werten der Konstante C ergab folgende Resultate:

$$F(h) = 1{\cdot}758\, h^{-0.60},$$
$$F(h) = 2{\cdot}66\, h^{-0.644},$$
$$F(h) = 3{\cdot}16\, h^{-0.655}.$$

So schien es praktisch festzustehen, dass der wahre Wert für den Index $^2/_3$ ist, und der Wert der andern Konstante berechnete sich auf Grund dieser Hypothese zu 3·33, so dass sich schliesslich ergab:

$$F(h) = 3{\cdot}33\, h^{-2/3}.$$

In der folgenden Tabelle sind nebeneinander aufgestellt: die Werte von λ für eine Reihe von Konzentrationen m von 0·0001—0·2; dazu die entsprechenden Werte von $\log h$; die aus den Kohlrauschschen Zahlen unter der Annahme von:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

berechneten Werte von α; die unter der Annahme von:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{1}{1 + F(h)}$$

berechneten Werte von α; ferner die Werte von f und $F(h)$.

Die abgeänderte van't Hoffsche Beziehung zwischen Ionisierung und Konzentration (siehe Abschnitt 4) lässt sich folgendermassen schreiben:

---

[1]) Dieses wurde auf graphischem Wege mittels einer grossen Massstabkurve ausgeführt, die für eine Wertereihe des Ausdrucks:

$$\log \alpha + {}^2/_3 \log \frac{1}{1 - \alpha}$$

für verschiedene Werte von α aufgezeichnet wurde.

$$\log \frac{h}{\alpha} - \frac{2}{3} \log \frac{h}{1-\alpha}$$
$$= C, \text{ einer Konstante.}$$

In der Tabelle 4 sind die mit dem korrigierten Werte für α berechneten Werte von C aufgeführt.

Der Mittelwert der Konstante

von: $m = 0{\cdot}2$

bis $m = 0{\cdot}0005$

ist $0{\cdot}50452$

und die Differenzen von diesem Mittelwerte sind auch in der Tabelle 4 enthalten. In den letzten drei Spalten sind noch gegeben:

Erstens, die Differenz zwischen Kohlrauschs Versuchswerten für λ und den mit dem korrigierten Werte von α berechneten Werten von λ, die sich nach folgender Beziehung ergeben:

$$K = \frac{\left(\frac{\alpha}{h}\right)^3}{\left(\frac{1-\alpha}{h}\right)^2}.$$

Zweitens, die von Kohlrausch gegebenen Differenzen zwischen den beobachteten Werten für λ und den mit Hilfe der von ihm gegebenen Werte von p und B nach seinem Ausdrucke:

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^p} = Bm^{1/2}$$

berechneten, und endlich noch die von Kohlrausch angegebenen Werte von λ:

Die in der „Kohlrauschs Differenzen von λ" betitelten Spalte befindlichen Differenzen sind nach Kohlrauschs Abhandlung vom Jahre 1900 Seite 1007 zitiert. Die

Tabelle 4.

m	$\log h$	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty - f[1+f(h)]}$	$\eta = \frac{1}{f}$	$f(h) = 3{\cdot}33\,h^{-2/3}$	C	Differenz vom Mittelwerte $= \delta C$	Differenz von λ	*Kohlrauschs* Differenz von λ	λ
0·001	6·74374	0·9921	0·9916	1·0000	0·000493	0·53438	0·02986	− 0·130	− 0·12	120·07
0·0002	5·44271	0·9898	0·9890	1·0000	0·000783	0·51357	0·00905	− 0·043	− 0·05	128·77
0·0005	5·04477	0·9847	0·9833	1·0000	0·001443	0·50459	0·00007	±	±	128·11
0·001	4·74374	0·9788	0·9765	1·0000	0·002291	0·50511	0·00059	− 0·006	±	127·34
0·002	4·44270	0·9709	0·9673	0·99997	0·003636	0·50467	0·00015	− 0·002	+ 0·01	126·31
0·005	4·04474	0·9563	0·9499	0·99993	0·006698	0·50374	− 0·00078	+ 0·002	+ 0·02	124·41
0·01	3·74367	0·9411	0·9311	0·9999	0·010633	0·50452	0·00000	±	±	122·43
0·02	3·44248	0·9221	0·9065	0·9997	0·016885	0·50389	− 0·00063	+ 0·002	±	119·96
0·05	3·04419	0·8897	0·8622	0·9993	0·03112	0·50518	0·00066	− 0·033	− 0·06	115·75
0·1	2·74257	0·8611	0·8194	0·9987	0·04944	0·50512	0·00060	+ 0·037	+ 0·03	112·03
0·2	2·44037	0·8298	0·7687	0·9973	0·07862	0·50384	− 0·00068	+ 0·049	+ 0·33	107·96

Differenzen in der „Differenzen von λ“ benannten Spalte sind auf folgende Art und Weise entstanden. Aus der Gleichung:

$$C = \log\frac{h}{\alpha} - \frac{2}{3}\log\frac{h}{1-\alpha}$$

haben wir:

$$dC = -\mu d\alpha\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{1-\alpha}\right),$$

worin μ der Modulus des gewöhnlichen Logarithmus ist, und hieraus: da wir näherungsweise:

$$d\lambda = \lambda_\infty d_\alpha$$

haben, so erhalten wir endlich:

$$d\lambda = -\lambda_\infty \frac{dC}{\mu\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{1-\alpha}\right)}.$$

Die Werte von dC sind in der Spalte „Differenz vom Mittel“ gegeben, und diejenigen von $d\lambda$ in der Spalte „Differenz von λ“.

Bei den sehr hohen Verdünnungen:

$$m = 0{\cdot}0001 \quad \text{und:} \quad m = 0{\cdot}0002$$

macht eine nur geringe Änderung im Werte von λ eine grosse Differenz des Wertes der Konstante aus. Beim Aufstellen seiner empirischen Formel erachtet Kohlrausch diese Werte als unzuverlässig und bestimmt seine Konstanten, ohne auf sie Rücksicht zu nehmen. Ebenso werden sie hier bei der Feststellung des Mittelwertes der Konstante verworfen, der zu 0·50452 angenommen wird. Mit Ausnahme dieser beiden Werte stimmte Kohlrauschs empirische Formel mit den Versuchsergebnissen von:

$$m = 0{\cdot}1 \quad \text{bis} \quad m = 0{\cdot}0005$$

mit grosser Genauigkeit überein, indem innerhalb dieser Grenzen der grösste Fehler $^1/_{1900}$ betrug. Bei Verwendung der modifizierten van't Hoffschen Formel und dem hier eingeführten korrigierten Ionisationskoeffizienten ist der maximale Fehler kleiner als ein Zweitausendstel, und zwar über ein weiteres Gebiet, das noch $m = 0{\cdot}2$ einschliesst. Bei diesem letztern Punkte steigt der Fehler in der Kohlrauschschen Formel bis auf $^1/_{327}$ an.

Wenn man in Erwägung zieht, dass sowohl die abgeänderte van't Hoffsche Formel wie auch der Korrektionsfaktor für α exakte Indizes haben, scheint der Schluss vernunftgemäss, dass die richtige Korrektion für den Ionisationskoeffizienten gefunden ist. Dies würde naturgemäss auch bei einer andern Erklärung der Korrektion als unserer Grundhypothese möglich sein können, aber es bedeutet doch zu gleicher Zeit eine Stütze für die Hypothese.

Es wird aufgefallen sein, dass, während für hohe Verdünnungen der korrigierte Wert des Ionisationskoeffizienten nur sehr wenig von dem gewöhnlichen Werte abweicht, dies bei konzentriertern Lösungen sehr ausgeprägt wird. Für $m = 0{\cdot}2$ ist der angenommene Wert von α 0·8298, während der korrigierte Wert 0·7687 ist, d. h. eine Differenz von über 7 % aufweist.

12. Beziehung zwischen Lösungsvolumen und Ionenvolumen.

Das sogenannte „Lösungsvolumen" eines gelösten Stoffes erhält man durch Berechnen des Volumens, das 1 g des gelösten Stoffes in der Lösung einnimmt, unter der Voraussetzung, dass das Lösungsmittel selbst sein Volumen nicht verändert. Auf Grund dieser Hypothese haben wir, wenn:

P den Prozentgehalt der Lösung an gelöstem Stoff bedeutet,
ϱ die Dichte der Lösung bei irgend einer Temperatur, und
ϱ_0 die Dichte des Lösungsmittels (in diesem Falle Wasser) bei der gleichen Temperatur,

für V_S das Lösungsvolumen:

$$V_S = \frac{1}{\varrho_0} - \frac{100}{P}\left(\frac{1}{\varrho_0} - \frac{1}{\varrho}\right).$$

Das Lösungsvolumen ist immer kleiner als ein Kubikzentimeter, und in einigen Fällen ist es negativ. Es ist ein Mass der Zusammenziehung, die statthat, d. h. wenn V_0 das Volumen eines Grammes gelösten Stoffes darstellt, so ist im „überkalteten" flüssigen Zustande:

$$V_0 - V_S$$

die gesamte Zusammenziehung. In einigen Fällen ist V_S selber eine negative Grösse. So ist nach Zufügen von 50 g Natron zu einem Liter Wasser das Gesamtvolumen der Lösung nur mehr 997 ccm, und wir haben[1]): $V_S = -0{\cdot}06$.

Die beim Lösungsvorgange eintretende Zusammenziehung muss einer statthabenden Verbindung zwischen dem gelösten Stoff und dem Wasser zugeschrieben werden, die grösstenteils auf Kosten der grossen Eismolekeln statthat, die mit dem gelösten Stoffe in Gestalt dichterer Wassermolekeln eine Verbindung eingehen.

Nun ist gemäss unserer Grundhypothese das Ionenvolumen das Volumen des Ionenkerns plus dem Volumen des mit ihm verbundenen Wassers; und deshalb sollten wir erwarten, dass eine nahe Beziehung zwischen den aus den Dichten berechneten Lösungsvolumina zu finden

[1]) Siehe Bousfield und Lowry, Phil. Trans. loc. cit. S. 23.

sei. Dies trifft in der Tat zu und gewährt so eine starke Stütze sowohl für die Lebensfähigkeit unserer Grundhypothese, wie auch der zur Auswertung der funktionellen Beziehungen benutzten Methodik.

13. Beziehungen zwischen Lösungsvolumen und Ionenvolumen für KCl.

Um das Ionenvolumen von KCl in Lösung bei verschiedenen Konzentrationen aus den Leitfähigkeitsangaben zu finden, benötigen wir die Konzentrationskoeffizienten der einzelnen Ionenradien in folgenden Ausdrücken:

$$\frac{r'_\infty}{r'} = 1 + B'h^{-2/3},$$

$$\frac{r''_\infty}{r''} = 1 + B''h^{-2/3}.$$

Nun ist zwar für jeden binären Elektrolyten:

$$B\lambda_\infty = B'l'_\infty + B''l''_\infty,$$

aber auf Grund unserer Hypothese (siehe Abschnitt 3) hat die Untersuchung nur B ergeben. Die additiven Beziehungen der Konzentrationskoeffizienten der Ionenradien sind analog den additiven Beziehungen der Ionenbeweglichkeiten und lassen sich auch nur auf dem gleichen Wege erlangen, der eine Reihe genauer Bestimmungen von Dichten, Fluiditäten und Leitfähigkeiten einer Reihe von Salzen, die dasselbe Ion in verschiedenen Verbindungen enthalten, umfasst. Dies bleibt noch zu tun. Wenn wir aber der Tatsache Rechnung tragen, dass die Beweglichkeiten und Ionendimensionen den K- und Cl-Ionen nahezu gleich sind, so können wir ohne ernstzunehmenden Verlust an Genauigkeit in diesem Falle annehmen, dass:

$$B' = B'' = B = 3{\cdot}33.$$

Die relativen Ionenvolumina für verschiedene Konzentrationen lassen sich dann mit guter Annäherung an die Genauigkeit nach folgendem Ausdrucke bestimmen:

$$\frac{r_\infty}{r} = 1 + 3{\cdot}33h^{-2/3}$$

und werden proportional dem reziproken Werte seines Kubus sein. Das Ionenvolumen von KCl bei unendlicher Verdünnung und 18° ist als Einheit angenommen, und die so festgestellten Werte sind in Tabelle 5 neben den aus den Dichtebestimmungen gewonnenen Lösungsvolumina aufgeführt (siehe weiter unten). Sie sind auch in Fig. 6a aufgezeichnet. Es besteht zwischen ihnen eine genaue lineare Beziehung, nämlich:

$$V_S = 0{\cdot}405 - 0{\cdot}05\,I_V,$$

worin I_V das Ionenvolumen darstellt.

Die nach diesem Ausdrucke berechneten Werte von V_S sind in der Tabelle 5 zu finden.

Tabelle 5.

T	h	Iv	Vs gefunden	Vs berechn.	Diff.
1	410·0	0·839	0·363	0·363	±
2	202·9	0·759	0·367	0·367	±
3	133·9	0·698	0·369	0·370	− 1
4	99·38	0·649	0·373	0·373	±
6	64·89	0·570	0·377	0·377	±

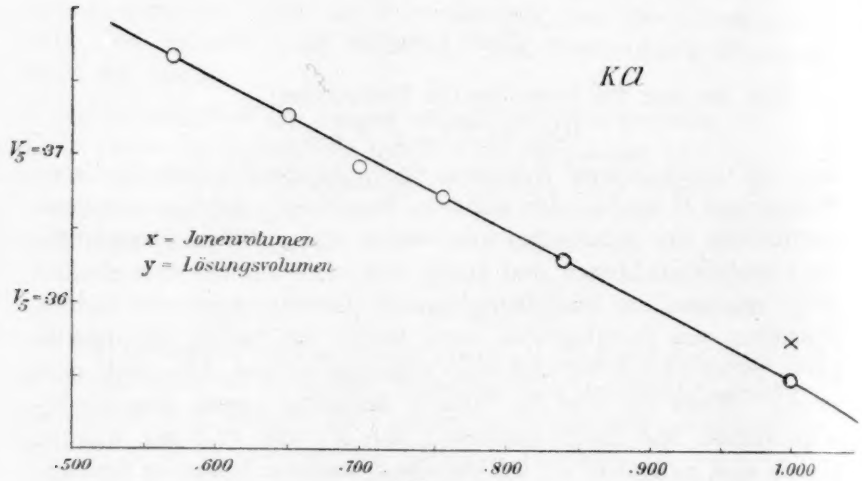


Fig. 6a.

Auf diese Weise gelangen wir also im Falle der isothermen Verdünnung von *KCl* zu dem wichtigen Ergebnis, dass die gleichsinnig mit dem Fortschreiten der Verdünnung erfolgende Abnahme des Lösungsvolumens, wie sie sich aus den Dichtebestimmungen berechnet, dem aus den Leitfähigkeitszahlen berechneten Wachstum der Ionenvolumina proportional ist.

Der von uns gemachte Gebrauch der van't Hoffschen Formel zur Ableitung der Ionenvolumina ist also gerechtfertigt.

Das Ergebnis lässt sich mit Hilfe der Hypothese leicht einsehen, dass die Verbindung des Ionenkerns mit Wasser weitgehend auf Kosten des Trihydrols statthat, das dem Ion in Gestalt von Dihydrol einverleibt wird, oder vielleicht in einem noch dichtern Zustande. Hiernach vermindert sich *pari passu* das Lösungsvolumen, wenn das Ionenvolumen wächst.

14. Ableitung einer rationalen Dichteformel für verdünnte KCl-Lösung.

Das im letzten Abschnitt gefundene Ergebnis macht es uns möglich, durch Umkehrung des Beweismittels zu einer Dichteformel für *KCl* zu gelangen, die sich auf die Erwägung gründet, dass die Zusammenziehung der Verbindung des Wassers mit den Ionen zuzuschreiben sei. Sie wird noch weiter zur Festigung der Stützen unserer Grundhypothese dienen, die diese Beziehungen liefern.

Die Anwendung dieser Hypothese auf die Leitfähigkeiten hat zu dem Ergebnis geführt, dass das Volumen eines Paares von *KCl*-Ionen proportional zu $\frac{1}{R^3}$ ist, worin:

$$R = 1 + 3{\cdot}33\,h^{-2/3}.$$

Wenn nun das Ionenvolumen ein Mass der in Verbindung mit den Ionen stehenden Wassermenge ist, so ist es auch ein Mass für die daraus sich ergebende Zusammenziehung der Lösung, und deshalb müssten wir haben: $V_S = c - b I_V$,

worin b und c Konstanten sind.

Nun ist: $$\frac{100}{P}\left(\frac{1}{\varrho_0} - \frac{1}{\varrho}\right) = \frac{1}{\varrho_0} - V_S, \quad \text{(siehe Abschnitt 12)}$$

$$= a + b I_V,$$

worin: $$a = \frac{1}{\varrho_0} - c \text{ ist,}$$

$$= a + \frac{b}{R^3}.$$

Dies ist eine rationale Formel, welche die Dichte in Ausdrücken von P oder h angibt (wobei man sich zu erinnern hat, dass:

$$h = \frac{100 - P}{P} e,$$

worin e das Verhältnis des Äquivalentgewichtes von *KCl* und des Äquivalentgewichtes von Wasser[1]) ist).

---

[1]) Es ist interessant zu bemerken, dass die Dichteformel für eine beliebige Lösung sich in folgender symmetrischen Form schreiben lässt:

$$\frac{1}{\varrho} = V = \frac{h\,V_w + e\,V_\varrho}{h + e},$$

worin: V_w = Volumen von 1 g Wasser,
V_ϱ = Lösungsvolumen von 1 g des gelösten Stoffes,
$V = \frac{1}{\varrho}$ = Volumen von 1 g Lösung.

Für den Fall *KCl* wurde im letzten Abschnitt gezeigt, dass:

a und b lassen sich aus zwei Dichtebestimmungen feststellen und haben folgende Werte:

$$a = 0{\cdot}5961 \qquad b = 0{\cdot}05.$$

Auch ist: $$c = \frac{1}{\varrho_0} - a = 1{\cdot}0013 - 0{\cdot}5961 = 0{\cdot}405.$$

b und c sind natürlich die gleichen, wie wir sie im vorigen Abschnitte nach der Formel für das Lösungsvolumen fanden.

In Tabelle 6 sind für eine Reihe von Dichtebeobachtungen an *KCl* (die später im letzten Abschnitte dieser Arbeit beschrieben werden sollen) die Werte von P, h und ϱ gegeben; ausserdem die nach dieser Formel sich berechnenden Werte für ϱ.

Tabelle 6.

P	log h	$\frac{1}{R^3}$	ϱ_{18} beobachtet	ϱ_{18} berechnet	Diff.
1·00005	2·61272	0·8388	1·00507	1·00507	±
2·0000	2·30728	0·7587	1·01148	1·01147	+ 1
3·00003	2·12669	0·6981	1·01794	1·01791	+ 3
4·00016	1·99729	0·6487	1·02437	1·02438	− 1
5·9998	1·81215	0·5698	1·03745	1·03748	− 3

Die Differenzen liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen bei den Dichtebestimmungen.

Die funktionelle Form des Ionenvolumens, die wir aus den Leitfähigkeiten erhielten, hat es uns möglich gemacht, zu einer äusserst genauen rationalen Formel für die Dichten zu gelangen — ein Ergebnis, dessen grosser Wert zur Stützung unserer Grundhypothese anerkannt werden muss. Wenn man die Konstanten auf die Werte für 1 % und 10 % *KCl* aufbaut, so lässt sich zeigen, dass die Formel bis 10 % hinan Dichten ergibt, deren Fehler noch unter die Einheit in der vierten Dezimale zu liegen kommt. Das Abweichen nimmt langsam zu und beeinflusst bei 20 % die dritte Dezimale. Es ist wichtig, zu bemerken, dass es sich auf diese Weise herausstellt, dass die Genauigkeit des Ausdrucks für die Ionenvolumina noch weit über den Punkt der doppelt dezinormalen Lösungen fortdauert, bis zu welchem nur die modifizierte van't Hoffsche Formel die Leitfähigkeiten mit Genauigkeit darstellt. Es liegen Gründe für die Annahme vor, dass der Ausdruck

$$V = c - \frac{b}{R^3}.$$

Wir brauchen nur diesen Ausdruck für V_S in die obige Gleichung einzusetzen, um die rationelle Dichteformel für *KCl* zu erhalten.

für das Ionenvolumen gut seine Gültigkeit bis herauf zur gesättigten Lösung behält, wenn nur die Modifikation eingeführt wird, die sich als notwendig zur genauen Darstellung des Volumens undissociierter Ionen erweist. Eine noch ausgedehntere Durchführung dieser Angelegenheit würde uns zum Gegenstand der konzentrierten Lösungen gelangen lassen, dessen weitere Fortführung nicht dem Zwecke dieser Arbeit entspricht, höchstens dass man beim Streifen dieses Gegenstandes bemerkt, dass die genaue Darstellung der Leitfähigkeiten von über $^2/_{10}$-norm. Lösungen in anderer Richtung zu suchen ist, möglicherweise durch Betrachtung des Einflusses der Änderung der Dielektrizitätskonstante mit wachsender Konzentration. Die Tatsache, dass sowohl das Dichtegesetz, wie auch das der Leitfähigkeit, alle beide durch das Gesetz der Ionenvolumina bis herauf zu doppelt $^1/_{10}$-norm. Lösungen befriedigt werden, zeigt die Berechtigung der Annahme, dass innerhalb dieser Grenzen die Dielektrizitätskonstante nicht als störender Faktor auftritt.

Es ist instruktiv, die rationale Formel für verdünnte *KCl*-Lösung mit der empirischen Formel:

$$0{\cdot}99866 + 0{\cdot}0064037\,P + 0{\cdot}00000625\,P^2$$

zu vergleichen. Die Übereinstimmung dieser Formel mit den Versuchswerten ist aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7.

P	ϱ_{18} beobachtet	ϱ_{18} berechnet	Diff.
1	1·00507	1·00507	±
2	1·01148	1·01149	− 1
3	1·01794	1·01793	+ 1
4	1·02437	1·02437	±
6	1·03745	1·03731	+14

Bei der empirischen Formel erscheint bei 6% eine merkliche Abweichung von den Versuchswerten, während die rationale Formel noch ziemlich genau bleibt. Aber es ist noch interessanter, auf den Unterschied an dem verdünnten Ende acht zu geben. Das nach der empirischen Formel berechnete Lösungsvolumen für unendliche Verdünnung ergibt sich zu 0·358.

In Fig. 6a wird man bemerken, dass dieser Punkt (auf der mit einem Kreuz bezeichneten Stelle gelegen) sich ganz von der Geraden entfernen würde.

Die rationale Formel dagegen liefert den Wert 0·355, der mit den andern in einen Linienzug fällt. Dieselbe Sache lässt sich an Fig. 8

beobachten, die die Lösungsvolumina von KCl zum Prozentgehalt als Abszisse angetragen zeigen.

Der Verlauf der Kurve von $P = 4$ bis $P = 1$ würde deutlich einen Wert von 0·355 für $P = 0$ geben, welcher Punkt durch ein Kreuz gezeichnet ist. Aber in Übereinstimmung mit der weitergehend genauen rationalen Formel ist die Kurve so gezeichnet, dass sie sich beugt und auf den Wert 0·355 herabführt. So ist durch elektrische Messungen eine scharfe Kurve im Dichtegesetz zwischen 0 und 1% offensichtlich gemacht worden, die die empfindlichste Wage zu entdecken wohl kaum vermocht hätte.

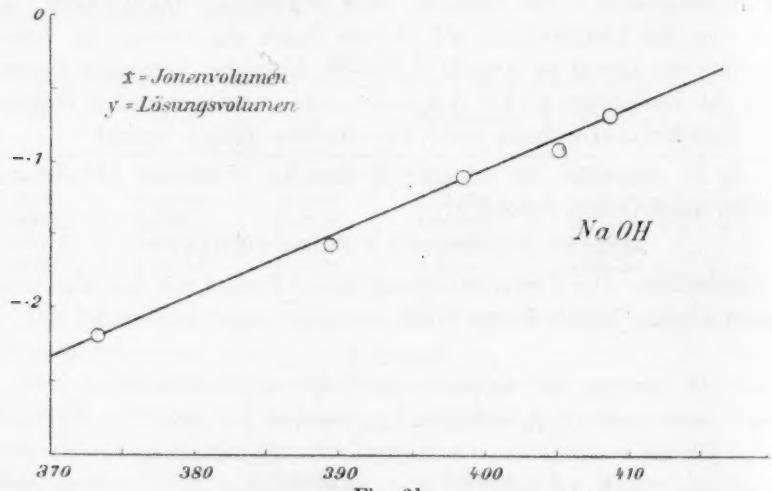


Fig. 6b.

15. Beziehung zwischen Lösungsvolumen und Ionenvolumen für NaOH.

Wenn wir dazu übergehen, die Beziehung zwischen Lösungsvolumen und Ionenvolumen unter wechselnden Temperaturbedingungen zu betrachten, so sind viel kompliziertere Erwägungen in Rechnung zu ziehen. Die verfügbaren Temperaturleitfähigkeitsangaben für unendliche Verdünnung führen bloss zu 36°, aber weitere Angaben, die sich über ein Gebiet von 0—40° erstrecken, ermöglichen einen ziemlich genauen Vergleich. Für den Fall des Natriumhydrates haben wir die in der bereits erwähnten Arbeit[1]) gegebenen Dichtebestimmungen. Für genaue Lösungsvolumina bei unendlicher Verdünnung benötigen wir noch Dichtebestimmungen für eine Reihe verdünnter Lösungen mit fünf sichern Dezimalstellen, die noch nicht vorhanden sind. Bei Ver-

[1]) Loc. cit.

wendung von Dichtebestimmungen mit nur vier Dezimalen ergeben sich die Lösungsvolumina für unendliche Verdünnung gleich denen für etwa 1%ige Lösungen, doch sind diese für den vorliegenden Zweck ausreichend genau; sie sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Die Werte der Radien für die *Na*- und *OH*-Ionen sind nach der in Abschnitt 9 gegebenen exakten Formel berechnet:

$$\frac{r}{r_{18}} = \frac{1 + A_1 T + B_1 T^2}{1 + \alpha T + \beta T^2}.$$

Die sich ergebenden Volumina sind in der Tabelle gegeben, wobei in diesem Falle das Volumen des Wasserstoffions bei 18° als Einheit angenommen ist.

Die vereinten Ionenvolumina I_V sind in einer andern Spalte aufgeführt. Es mag nebenbei bemerkt werden, dass die gesamte Änderung des Natriumionenvolumens viel grösser ist, als die des *OH*-Ionenvolumens. Die vereinten Ionenvolumina und die Lösungsvolumina sind in Fig. 6 aufgezeichnet, aus der wir entnehmen, dass wir wiederum eine lineare Beziehung zwischen den aus den Dichten berechneten Lösungsvolumen und den aus den Leitfähigkeiten berechneten Ionenvolumen haben.

Diese Beziehung lässt sich folgendermassen ausdrücken:

$$V_S = -1{\cdot}82 + \frac{3}{700} I_V,$$

und die Differenzen zwischen beobachteten und hiernach berechneten Werten sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8.

Temp.	ϱ	Volumen von *Na*-Ion	Volumen von *OH*-Ion	Gesamtes Ionenvolumen	V_S beob.	V_S berechn.	Diff.
0°	1·0122	369·3	3·9	373	−0·22	−0·22	±
10°	1·0113	383·8	5·1	389	−0·16	−0·15	−1
20°	1·0093	392·0	6·4	398	−0·11	−0·11	±
30°	1·0067	397·1	7·8	405	−0·09	−0·08	−1
40°	1·0031	398·7	9·3	408	−0·07	−0·07	±

Wenn man in Fig. 6 die entsprechenden Kurven für *KCl* und *NaOH* vergleicht, so bemerkt man einen auffallenden Unterschied. Für Konzentrationsänderungen von *KCl* nimmt das Ionenvolumen zu, wenn das Lösungsvolumen sich vermindert. Für Temperaturänderungen von *NaOH* wachsen zugleich Ionenvolumen und Lösungsvolumen, d. h. wenn mehr Wasser gebunden ist, wird die Kontraktion geringer. Die Lösung dieses Rätsels ist nicht deutlich, doch lässt sie

sich möglicherweise finden, wenn man die Einwirkung der Temperatur auf die Verhältnisse der Konstituenten des Wassers in Rechnung zieht.

16. Beziehung zwischen Zusammenziehung und Verbindung in wässerigen Lösungen.

Nur durch Fortschreiten auf unserer Grundlage der elektrischen Angaben kamen wir zu einem Mittel, die relativen Wassermengen zu schätzen, die bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen in Verbindung mit dem gelösten Stoffe stehen, indem wir Bezug auf die relativen Ionengrössen nahmen, wie sie sich aus den Ionengeschwindigkeiten in Beziehung zu den innern Reibungen der Lösungen berechnen. Nun wollen wir dazu übergehen, die in Verbindung befindlichen Wassermengen auf ganz anderer Grundlage zu schätzen, und zwar zu folgenden Zwecken: einmal um die wie oben berechneten Ergebnisse zu prüfen; und dann um zu einer Schätzung der wirklichen Anzahl der in Verbindung befindlichen Wassermolekeln zu gelangen. Dies lässt sich mittels der Dichteangaben tun, aus denen wir die Zusammenziehung der Lösung erfahren können, die wiederum uns als Anzeichen für die in Verbindung befindliche Wassermenge dienen soll. Es wird zweckmässig sein, an diesem Punkte einige Betrachtungen zusammen zu stellen, die sich später als nützlich erweisen werden.

Keine Theorie der wässerigen Lösungen lässt sich zurzeit als vollständig erachten, die nicht der besondern Konstitution des Wassers Rechnung trägt. Bei der Untersuchung dieses Gegenstandes zeigten Raoult[1]), Röntgen[2]), Vernon[3]) und andere den Weg, und endlich arbeitete Sutherland[4]) die Sache quantitativ auf Grund der Hypothese aus, dass Wasser aus einem Gemische von „Dihydrol“ und „Trihydrol“ bestehe.

Nach Sutherland ist die molekulare Konstitution von Dampf durch (H_2O), was er als „Hydrol“ bezeichnet, dargestellt, während das Eis von $(H_2O)_3$ gebildet wird, das er „Trihydrol“ nennt; wobei Wasser selber aus einem Gemisch von Trihydrol mit $(H_2O)_2$ besteht, das er als „Dihydrol“ bezeichnet. Sutherland berechnet die Dichten von Dihydrol und Trihydrol zu 1·08942, bzw. 0·88, und die Temperaturkoeffizienten zu 0·0009, bzw. 0·0002. Er gibt die Gewichtsbruchteile an Trihydrol in Wasser von den Temperaturen:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **11**, 66 (1884).
[2]) Wied. Ann. **45**, 91.
[3]) Phil. Mag. **31**, 387 (1891).
[4]) Phil. Mag. **1**, 460 (1900).

0°	20°	und 40°
0·375	0·321	und 0·284.

an. In einer frühern Adhandlung[1]) wurde gezeigt, dass die Theorie der dualen Konstitution des Wassers nicht völlig gewissen Erscheinungen Rechnung trug, auf die die Aufmerksamkeit gelenkt wurde. Es wurde gefunden, dass die Lösungsvolumina von Natronlösungen verschiedener Konzentrationen von 0—50% bei 0° am kleinsten waren, einen Maximalwert bei etwa 60—70° erreichten und dann stetig bis 100° abnahmen. Diese Erscheinung liess sich nur durch die Hypothese erklären, dass in den höhern Temperaturgebieten Wasser einen merklichen Anteil Hydrol enthielt, und die Hydrolmolekeln ebenso wie die Trihydrolmolekeln in Vergleich zu den Dihydrolmolekeln verhältnismässig gross waren. Deshalb können wir uns mit der Theorie der dualen Konstitution des Wassers nicht zufrieden geben, aber zurzeit fehlt noch jedes Mittel, die Verhältnisse der Konstituenten des Wassers bei verschiedenen Temperaturen unter Zugrundelegung der Hypothese von seiner dreifachen Konstitution zu bestimmen. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit, in der wir uns mit einem Temperaturgebiet von nur 0—40° befassen, werden deshalb die von Sutherland gegebenen Zahlen zur Verwendung gelangen, obwohl bei 40° der Bruchteil an Hydrol genügend gross zu werden scheint, um die quantitative Genauigkeit der Ergebnisse in Frage zu stellen.

Wenn wir also auf der Hypothese fussen, dass bei tiefern Temperaturgebieten Wasser substantiell aus Dihydrol und Trihydrol besteht, so ist es erforderlich, um zur Zusammenziehung zu gelangen, die sich aus dem Einführen eines zu lösenden Stoffes ergibt, die Verhältnisse zu schätzen, in denen der gelöste Stoff die beiden Arten von Wassermolekeln angreift, damit der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Das Gesetz der Massenwirkung lässt sich nicht direkt zur Bestimmung des Gleichgewichts verwenden, da ja die Verbindung des Wassers mit dem gelösten Stoff als fortschreitend und stetig angesehen werden muss, so dass es unmöglich wird, eine Reaktionsgleichung mit bestimmten Anzahlen von in die Reaktion eintretenden Molekülen aufzustellen. Wenn wir jedoch die Annahme machen, dass die Moleküle des gelösten Stoffes sich gleich bereitwillig mit beiden Arten von Wassermolekeln verbinden, so können wir das Massenwirkungsgesetz zur Erhellung der fraglichen Beziehungen verwenden. Wir wollen die Gewichte an Dihydrol, bzw. Trihydrol in 1 g Wasser bestimmter Temperatur mit h_2 und h_3 bezeichnen. Nennen wir ferner:

[1]) Loc. cit.

$$\frac{h_2}{h_3} = x.$$

Dann werden gemäss unserer Annahme h_3 g Trihydrol für je h_2 g Dihydrol in die Verbindung eingehen, d. h. h_3 g Trihydrol für je $h_2 + h_3$ g Wasser, und dies heisst, 1 g Trihydrol für je $(1 + x)$ g Wasser, das in Verbindung geht. Nennen wir B die Zusammenziehung, die bei der Umwandlung von 1 g Trihydrol in 1 g Dihydrol statthat. Dann ist B die Zusammenziehung, die von der Verbindung von $(1 + x)$ g Wasser mit dem gelösten Stoffe herrührt.

Hiernach ist:

$$\frac{\text{Zusammenziehung}}{\text{In Verbindung befindliches Wasser}} = \frac{B}{1 + x}.$$

Nun ergibt die obige Beziehung, wenn W das mit 1 g gelösten Stoffes in Verbindung stehende Gewicht Wasser bedeutet:

$$\frac{W}{V_0 - V_s} = \frac{1 + x}{B}.$$

Man muss sich ins Gedächtnis zurückrufen, dass diese Beziehung nur für so verdünnte Lösungen anwendbar sein kann, dass der Wert von x nicht wesentlich durch die Gegenwart des gelösten Stoffes verändert wird, da wir ja nicht im Besitze eines Mittels sind, den Wert von x in konzentrierter Lösung festzustellen. Weiterhin wirft diese Schätzungsmethodik die gesamte Zusammenziehung auf das Wasser und kümmert sich nicht um eine möglicherweise statthabende Zusammenziehung des gelösten Stoffes selber.

Die obige Beziehung ist von unserer Grundhypothese unabhängig, doch lässt sie sich leicht in Ausdrücken derselben darstellen. Wenn V das Volumen des Ionenkerns ist, so ist das in Verbindung mit dem Ion stehende Wasservolumen $(I_V - V_n)$, und um eine dem in Verbindung befindlichen Wassergewicht proportionale Zahl zu erhalten, haben wir diesen Ausdruck mit der Dichte zu multiplizieren. Aber für Näherungszwecke innerhalb eines kleinen Temperaturgebietes können wir das Gewicht des in Verbindung befindlichen Wassers ungefähr proportional dem Ionenvolumen setzen und schreiben:

$$\frac{I_V}{V_0 - V_s} = \frac{1 + x}{B^1},$$

worin jedoch B^1 einen vom B des vorigen Ausdrucks verschiedenen Wert darstellt.

17. **Anwendung der Kontraktionstheorie auf den Fall von** *NaOH.*

Es ist möglich, eine gute Annäherung an den Wert von V_0, das Volumen eines Grammes flüssigen überkühlten Natrons bei 18° zu erhalten. Die Dichte von Natron lässt sich von 25—50% mit grosser Genauigkeit durch folgende beiden Formeln ausdrücken:

$$\text{A.} \quad \varrho_{18} = 3{\cdot}171 \log (P + 100) - 5{\cdot}3742,$$

$$\text{B.} \quad \varrho_{18} = 3 \log (P + 93) - 4{\cdot}94054.$$

Dies lässt sich aus Tabelle 9 ersehen, in der die Werte von φ_{18} bei verschiedenen Prozentgehalten P (entnommen aus der oben erwähnten Arbeit[1]) und die Differenzen zwischen den beobachteten und nach den beiden obigen Formeln (A und B) berechneten Werten aufgestellt sind.

Tabelle 9.

P	ϱ_{18}	Differenz von (*A*)	Differenz von (*B*)
25	1·2751	±	− 2
30	1·3291	±	±
35	1·3811	±	+ 1
40	1·4315	− 3	±
45	1·4794	− 1	+ 3
50	1·5268	− 6	±

Formel A ergibt die Dichte von 100%igem Natron bei 18° zu 1·922 und Formel B zu 1·916. Für unsern gegenwärtigen Zweck wird es genügen, sie zu 1·92 anzunehmen.

Aus der obigen Abhandlung entnehmen wir ferner:

$$\varrho_0 - \varrho_{100} = \frac{1}{25} \log (P + 11),$$

was uns für 100%iges Natron:

$$\varrho_0 - \varrho_{100} = 0{\cdot}0818$$

ergibt, d. h. eine Dichtedifferenz von 0·00082 für jeden Zentigrad. Dies liefert uns die Dichten von flüssigem, überkaltetem Natron

für 0° zu 1·93 und den Wert von V_0, das Volum eines g zu 0·51 ccm,
„ 20° „ 1·92 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0·52 „
„ 40° „ 1·90 „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0·53 „

Die Gewichtsverhältnisse von Trihydrol und Dihydrol bei gleichen Temperaturen werden von Sutherland[2]) angegeben. Die Ionenvolumina für gleiche Temperaturen sind bereits in Abschnitt 15 gegeben worden. Der Wert von B' in der Kontraktionsformel ergibt sich zu 0·0051, und

[1]) Bousfield und Lowry, loc. cit.
[2]) Loc. cit. S. 464.

die Zusammenziehungsformel lässt sich nun folgendermassen schreiben:

$$V_S = V_0 - \frac{0{\cdot}0051 \,.\, I_V}{1+x}.$$

Die oben erwähnten Angaben sind in Tabelle 10 mit den Werten von V_S, wie sie sich aus den Dichten berechnen, zusammengestellt; ausserdem sind dort noch die Werte von V_S zu finden, die nach dem Kontraktionsgesetze mit Hilfe der Ionenvolumina aus den Temperaturleitfähigkeitszahlen berechnet wurden. Die gute Übereinstimmung der beiden Wertereihen für das Lösungsvolumen ist bemerkenswert.

Tabelle 10.

Temp.	h_3	h_2	$1+x$	I_V	V_0	V_S aus den Dichten	V_S aus den Ionenvolumen	Diff.
0°	0·375	0·625	2·67	373	0·51	— 0·22	— 0·20	— 0·02
20°	0·321	0·679	3·11	398	0·52	— 0·11	— 0·13	+ 0·02
40°	0·284	0·716	3·52	408	0·53	— 0·07	— 0·06	— 0·01

So vermögen wir durch Bezugnahme auf die besondere Konstitution des Wassers eine Erklärung dafür abzugeben, warum wir im Falle wechselnder Temperatur und konstanter Konzentration Ionenvolumen und Lösungsvolumen gleichsinnig wachsen sehen, während im Falle der isothermen Konzentrationsänderung die Beziehung umgekehrt ist.

17a. Menge des gebundenen Wassers.

Die aus den Leitfähigkeitszahlen berechneten Ionenvolumina ermöglichen es uns nicht, zu der wirklichen, mit den Ionen in Verbindung befindlichen Wassermenge zu gelangen. Aber wir können eine näherungsweise Schätzung der gebundenen Wassermenge in verdünnten Lösungen aus der unabhängig von den Dichtezahlen ermittelten Grösse der Zusammenziehung machen. Auf Grund dieser, in Abschnitt 16 bereits aufgestellten Hypothese gelangten wir zu dem Schlusse, dass:

$$\frac{\text{Gebundenes Wasser}}{\text{Zusammenziehung}} = \frac{1+x}{B},$$

worin B die Zusammenziehung darstellt, die bei der Verwandlung von 1 g Trihydrol in 1 g Dihydrol statthat. Aus den von Sutherland gegebenen Dichten finden wir für 0°:

Volumen von 1 g Trihydrol = 1·136
„ „ 1 g Dihydrol = 0·918

Hieraus ergibt sich für 0°: $B = 0{\cdot}22$.

Die entsprechenden Werte von B für 20 und 40° sind, wenn wir

die von Sutherland angegebenen Ausdehnungskoeffizienten in Rechnung ziehen, 0·21, bzw. 0·20. Die durch 1 g gelösten Stoff bedingte Zusammenziehung ist: $V_0 - V_S$.

Wenn wir dies erstens auf den Fall von Natriumhydrat anwenden, so erhalten wir die aus Tabelle 11 ersichtlichen Resultate.

Tabelle 11.

Temp.	$1+x$	B	V_0	Vs aus den Dichten	Mit einem g $NaOH$ verbundene g H_2O	Mit einem Mole $NaOH$ verbundene Mole H_2O
0°	2·67	0·22	0·51	— 0·22	8·86	19·9
20°	3·11	0·21	0·52	— 0·11	9·77	22
40°	3·52	0·20	0·53	— 0·07	11·44	25·7

Ein Vergleich mit Tabelle 10 (siehe vorher, Seite 298) wird naturgemäss lehren, dass die aus den Dichten unter Zugrundelegung des Obigen berechnete Wassermenge ungefähr proportional den aus den Leitfähigkeiten berechneten Ionenvolumen ist, was wirklich auch von Tabelle 10 selber gezeigt wird. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Berechnungen ist der, dass in dem einen Falle die Konstante 0·0051 aus den Ionenvolumen berechnet war und nur die relativen Wassermengen ergab. Im vorliegenden Falle dagegen ist die Konstante B aus den Dichten des Trihydrols und des Dihydrols abgeleitet. Es wird bemerkt werden, dass die in Verbindung mit einem Molekül Natriumhydrat stehende Anzahl Wassermoleküle gebrochen ist und natürlich nur einen Mittelwert für die bei der betreffenden Temperatur gebundene Wassermenge darstellt. Zweifellos koexistieren bei jeder Temperatur und jeder Konzentration verschiedene Stufen von Wasserverbindung im Gleichgewicht.

Wir können die gleichen Erwägungen dazu verwenden, einen Näherungsversuch für die bei 18° und unendlicher Verdünnung mit KCl in Verbindung stehende Wassermenge zu erhalten, doch ist der Wert von V_0 noch fraglich.

Die Dichte von geschmolzenem festen KCl ist von Quincke zu 1·87 angegeben worden, was für das Volumen von 1 g festem KCl 0·535 ergibt. Wenn wir 3% für die Ausdehnung beim Schmelzen zugestehen, so würde dies $V_0 = 0{\cdot}551$ ergeben. Der Wert von V_S bei unendlicher Verdünnung ist 0·352. Der Wert von $(1+x)$ bei 18° ist 3·065 und der von B 0·21. Hiernach erhalten wir für das Gewicht des bei unendlicher Verdünnung mit 1 g KCl in Verbindung stehenden Wassers die Zahl 2·94 g, was etwa zwölf Molekülen Wasser auf ein Molekül KCl

entsprechen würde. Da dieses Ergebnis sich nur auf eine Schätzung des Volumens von 1 g flüssigen überkalteten KCl stützt, so dient es bloss dazu, die Grössenordnung der fraglichen Grössen zu zeigen.

Biltz[1]) gelangt mittels einer auf kryoskopische Zahlen gegründeten Schätzungsmethodik zu dem Schlusse, dass für KCl-Lösungen der Konzentration:

$$m = 0{\cdot}1 \quad \text{bis} \quad m = 0{\cdot}5$$

sich 26, bzw. 15 Molekeln Wasser in Verbindung mit einem Molekül des gelösten Stoffes befanden. Das Verhältnis der von Biltz gegebenen Zahlen ist in ungefährer Übereinstimmung mit dem aus den Ionenvolumen abgeleiteten Verhältnis, aber die wirkliche Menge ist mehr als doppelt so gross, wie sie sich aus Dichten — wie oben gezeigt — ableitet.

Das Problem, die in Verbindung mit einem gelösten Stoffe befindliche Wassermenge zu bestimmen, besitzt für die Theorie der Lösungen grosse Wichtigkeit. Es lässt sich nach den drei oben angezeigten verschiedenen Richtungen hin angreifen, nämlich durch Schätzungen, die sich gründen auf:

1. Leitfähigkeitszahlen;
2. Dichtezahlen;
3. Osmotischen Zahlen,

und es besteht die Hoffnung, dass bei gleichzeitiger Anwendung der drei Methodiken über ein genügend weites Untersuchungsgebiet hin, in absehbarer Zeit vertrauenswürdige Ergebnisse sich werden erzielen lassen.

18. Kurzer Überblick.

Wir wollen nun kurz einige Ergebnisse überschauen, die ihren Ursprung in der Anwendung unserer Grundhypothese haben.

An erster Stelle wurde gezeigt, dass die Beziehung zwischen Ionisierung und Konzentration für die Lösung eines „starken Elektrolyten" sich genau durch einen Ausdruck darstellen lässt, der nur bestimmte exakte Indizes enthält.

Dies ist dadurch möglich geworden, dass man den Ionisationskoeffizienten mit einem Korrektionsfaktor versah, der auch nur einen bestimmten exakten Index besass und das van't Hoffsche Verdünnungsgesetz in Einklang mit den Versuchsergebnissen von einer Konzentration $m = 0{\cdot}2$ bis zu $m = 0{\cdot}0005$ innerhalb einer Fehlergrenze brachte, die sich auf weniger als 1 : 2000 belief.

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 220 (1902).

Die Dichteänderungen verdünnter *KCl*-Lösungen sind in genaue Wechselbeziehung zu den Leitfähigkeitsänderungen gebracht worden, indem das Ion oder Molekül als Kern mit einer Wasserhülle aufgefasst wurde, deren Grösse für isotherme Verdünnungen eine einfache Funktion der relativen Verhältnisse von Wasser und gelöstem Stoffe ist. So macht die eine Hypothese sowohl das Ionisierungsgesetz, wie auch das Dichtegesetz rational. Zufällig erhielten wir noch eine neue und interessante rationale Dichteformel.

Die Betrachtung der gleichen Hypothese in Beziehung zu verdünnten Lösungen hat zu einer weitern Wechselbeziehung zwischen den durch die Temperatur bedingten Änderungen der Leitfähigkeit und der Dichte von *NaOH* und den durch die Temperatur verursachten Änderungen in der Konstitution des Wassers, wie sie von Sutherland formuliert worden sind, geführt.

Es wurde ferner gezeigt, dass die radialen Koeffizienten sowohl der Temperatur, wie der Leitfähigkeit additive Beziehungen haben, die denen analog sind, die für die Leitfähigkeitstemperaturkoeffizienten aufgestellt wurden.

18a. Die absoluten Grössen der hydratisierten Ionen.

Als diese Abhandlung bereits geschrieben war, wurde Kritik gegen die Hypothese geübt, auf der sie aufgebaut ist. Prof. Larmor vermutete, dass die Theorie von der Bewegung einer Kugel in einem viskosen Medium eine zweifelhafte Anwendung im Falle der Ionen erfährt, da diese sich nicht in geraden Linien, sondern mit beträchtlichen Geschwindigkeiten auf unregelmässigen Bahnen fortbewegen. Zur Antwort auf diesen Einwand mag darauf aufmerksam gemacht sein, dass die unregelmässigen Bewegungen der einzelnen Ionen nicht notwendig die mittlere geradlinige Richtung der durch die elektromotorischen Kräfte bedingten Strömung beeinflussen müssen. Es ist ein bekanntes praktisches Ergebnis, dass eine Gruppe von Bewegungen, der sich eine andere Bewegungsgruppe überlagert, unabhängig von dieser andern betrachtet werden kann. So lässt sich z. B. die Schallgeschwindigkeit in Luft ganz genau auf der Grundlage berechnen, dass Luft eine „zusammendrückbare Flüssigkeit“ sei, ohne dass man auf die Tatsache Rücksicht nimmt, dass Luft in Wirklichkeit aus Gasmolekeln besteht, die mit grossen Geschwindigkeiten nach allen Richtungen herumschwirren. Mit der Absicht, die Hypothese dieser Abhandlung zu stützen, berechnete Prof. Poynting die wirklichen Ionengrössen, die sich der Theorie nach für *KCl* ergeben würden. Seine Rechnungsweise ist, wie folgt:

Ionenladung in elektrostatischen Einheiten $= 3{\cdot}4.10^{-10}$,

$\frac{1\text{ Volt}}{\text{cm}}$ hat die Intensität $= {}^{1}/_{300}$.

$F =$ die auf ein Ion in einem $\frac{1\text{ Volt}}{\text{cm}}$ Feld ausgeübte Kraft, $= \frac{3{\cdot}4.10^{-10}}{300}$,

Stokes[1]) gibt die Endgeschwindigkeit an zu: $v = \frac{7}{6\pi\mu a}$,

worin: $\mu =$ innere Reibung von Wasser,
$a =$ Radius der Kugel.

Für Wasser ist ziemlich genau: $\mu_{18} = 0{\cdot}01$,
für *KCl* ist für beide Ionen ziemlich genau: $v = 5.10^{-4}$,
woraus sich ergibt: $a = 1{\cdot}2.10^{-8}$.

Nach Biltz beträgt die Wasserbindung für $m = 0{\cdot}1326$ etwa zwölf Molekeln Wasser auf ein Molekül *KCl*. Die Schätzung auf Grund der Dichtezahlen für unendliche Verdünnung ergab etwa zwölf Moleküle. Wenn wir das gebundene Wasser gleichartig an die beiden Ionen verteilen, so ergeben diese Zahlen, dass die maximalen linearen Dimensionen des hydratisierten Ions das Zwei- bis Dreifache derjenigen der nackten Ionen betragen.

Nun hat Lord Kelvin eine Schätzung der Atomgrössen gemacht, die auf verschiedene Untersuchungslinien gegründet, doch zu wesentlich denselben Ergebnissen führte[2]). Er sagt: „jointly they establish with what we cannot but regard as a very high degree of probability the conclusion that in any ordinary liquid . . . . . the mean distance between the centres of contiguous molecules is less than the two thousand-millionth of a centimetre." Das heisst, der Abstand zwischen den Zentren liegt zwischen 10^{-8} bis $0{\cdot}05.10^{-8}$ cm.

Um die Molekülgrösse zu finden, können wir Gebrauch von einer von Nernst[3]) gegebenen Betrachtung machen, die sich von einer Anwendung der van der Waalsschen Formel auf Flüssigkeiten herleitet: „ . . . dass beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck für die verschiedensten Flüssigkeiten (Wasser, Äther, Benzol . . .) der von den Molekülen eingenommene Raum nahe das 0·3 fache des Gesamtvolumens beträgt."

Wenn wir dies auf die Kelvinsche Schätzung anwenden, so gewinnen wir das Ergebnis, dass der Radius eines Moleküls (das als kugelig angenommen wird) etwa 0·4 der Entfernung der Molekülzentren

[1]) Loc. cit. S. 59.
[2]) Kelvin und Tait, Natural Philosophy 2, Anhang F, 502.
[3]) Theoretische Chemie (englische Übersetzung) S. 196.

beträgt, d. h. aber, dass der Molekülradius zwischen $0{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$ bis $0{\cdot}02 \cdot 10^{-8}$ liegt.

Deshalb haben wir — wenn wir für die Hydratisierung das Molekül sich um das Zwei- oder Dreifache seiner linearen Dimensionen vergrössern lassen — eine enge Übereinstimmung der von Lord Kelvin abgeleiteten Zahlen mit den sich aus Prof. Poyntings Berechnung sich ergebenden. Die Übereinstimmung ist so gut, dass sie die a priori bestehende Wahrscheinlichkeit (wenn sie überhaupt existiert) — dass das Ion sich nicht rechtmässig als in einem viskosen Medium sich fortbewegende Kugel auffassen lasse — zu verneinen scheint.

19. Experimentelle Bestimmung der innern Reibung von KCl-Lösungen.

Die bequeme Bestimmung von innern Reibungen mittels Durchlaufen durch ein Rohr von geringer lichter Weite bietet beträchtliche praktische Schwierigkeiten dar, wenn der Fehler kleiner als $^1/_{1000}$ werden soll. Was strenge Feststellung der Theorie und eine zu genauer Arbeit geeignete Apparatenform anbelangt, so sei auf die Bakerian-Lecture vom Jahre 1894 verwiesen[1]). Aber der von Thorpe und Rodger verwandte Apparat verlangt eine sehr sorgfältige Handhabung. Es ist ein einfacher Apparat wünschenswert, der mit gleichem Genauigkeitsgrad und gleicher Leichtigkeit der Handhabung arbeitet, wie man es bei den Leitfähigkeitsbestimmungen von der täglichen Laboratoriumsarbeit her gewöhnt ist. Unter diesen Gesichtspunkten wurde der in Fig. 7 abgebildete Apparat entworfen.

Der von Fig. 7 gezeigte Apparat wird in ein glaswandiges mit Wasser gefülltes Gefäss bis zum obern Halse des Gefässes A eingetaucht, so dass das Rohr Y, durch welches der Apparat gefüllt wird, über die Wand des Wassergefässes herüberhängt. Die zu beobachtende Flüssigkeit wird durch Y eingesogen, indem der Gummischlauch einer Filterpumpe auf das Rohr T gesteckt wird. Zu diesem Zwecke wird das Luftfilter S entfernt, ein Kork an seine Stelle gebracht und die Öffnung W verschlossen. Es wird zu sehen sein, dass das Gefäss A in ein weites Rohr U übergeht, das innerhalb des äussern Zylinders liegt. Um U herum ist das luftfiltrierende Material untergebracht. Der Zylinder wird durch einen Gummistopfen R verschlossen. PZ ist die Kapillare, durch die das Durchfliessen in das Gefäss B statthat. Dieses Gefäss endet nach oben hin in ein kurzes Rohr N von etwa 1 mm

[1]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **185**, 397 (1894 A).

lichter Weite. Gefäss A ist mit der Kapillare durch ein Rohr weiter Bohrung verbunden, das nur am Punkte M eine kurze Verengerung auf 1 mm aufweist, die sich in gleicher Höhe wie Punkt N befindet.

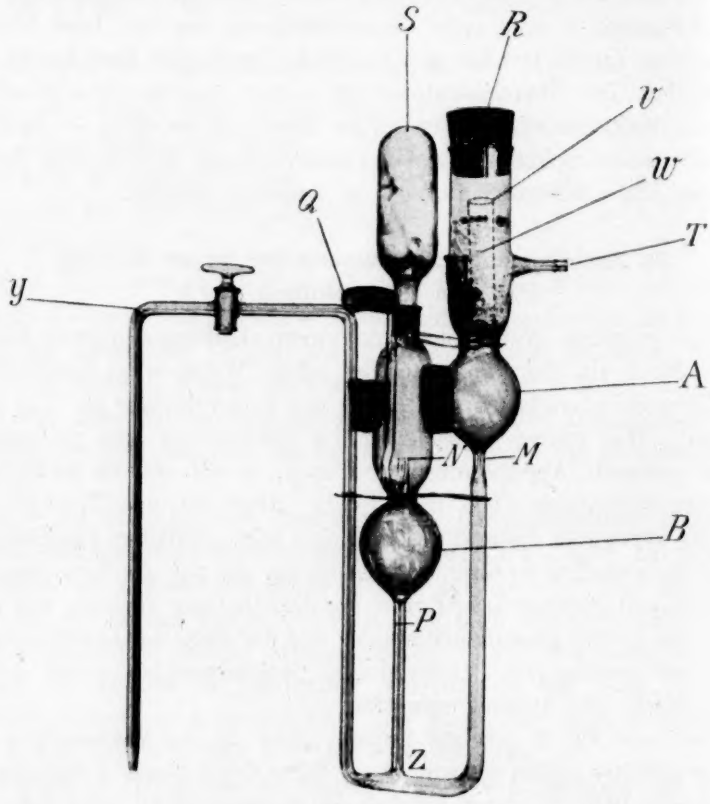


Fig. 7.

Das zum Versuch nötige Flüssigkeitsvolumen wurde abgemessen, indem man die Flüssigkeit fallen und bei Punkt N überlaufen liess, von wo der Überschuss durch eine Filterpumpe auf dem Wege durch Q entfernt wurde. Wenn alle Flüssigkeit bis zum Spiegel NM abgelaufen war, wurde die genaue Bestimmung des Volumens durch Entfernen des Stopfens S und Abwischen des obern Endes von Rohr N, soweit dies nötig war, mit einem Glasstabe bewirkt.

Die Flüssigkeit lässt sich dann wieder zurückholen, wenn dies zur genauen Temperatureinstellung notwendig wird.

Um die Beobachtung auszuführen wird nun die Flüssigkeit durch Saugen an Rohr T in das Gefäss A zurückgetrieben. Um die endgültige

Einstellung zu bewirken, wird ein Finger einer Hand auf die Mündung W gebracht und durch Rohr T gesaugt (das in einem nicht gezeichneten Hahne endet), bis der untere Flüssigkeitsspiegel sich in der Kapillare an der Marke P befindet.

Nun wird der Hahn gewendet, so dass er Rohr T schliesst, und mit der andern Hand ergriffen. Der Finger wird in dem Augenblick von der Öffnung W entfernt, wo die Stechuhr in Gang gesetzt wird. Dann läuft die Flüssigkeit durch ihre Schwere in der Kapillare herab, und es wird die Zeit abgelesen, wenn das Gefäss B bis zu einer etwa 5 mm unter dem obern Ende des Rohres N gelegenen Marke gefüllt ist. Die Flüssigkeit lässt sich dann wieder zurückziehen, und die Beobachtung kann dann wiederholt werden.

Es wurde festgestellt, dass Baumwolle als Material zum Luftfiltrieren unbrauchbar war, da das Saugen von Luft durch den Apparat dazu geeignet war, kleine Wollteilchen in die Flüssigkeit zu bringen. In kurze Längen geschnittenes feines Baumwollzeug gelangte deshalb zur Verwendung.

Auf zwei Punkte wurde beim Entwurf dieses Apparates besonderes Augenmerk gerichtet. Thorpe und Rodger benutzten zum Durchlaufen eine Kapillare, deren halbe lichte Weite 0·008 cm, und deren Länge etwa 5 cm war. Sie liess etwa 2·5 ccm Wasser von 100° bei Verwendung eines von oben her wirkenden Druckes von 100 cm Wasser in drei Minuten durch. Bei einer so feinen Kapillare mussten besonders peinliche Vorsichtsmassregeln getroffen werden, um alle zur Untersuchung gelangenden Lösungen „staubfrei" zu bekommen. Ferner waren sehr genaue Druckablesungen und eine sehr genaue Einstellung des Inhaltes nach den Marken des Glischrometers erforderlich.

Bei dem für die vorliegenden Versuche verwandten Instrumente war der Durchmesser der Kapillare auf etwa das Zehnfache erhöht worden, wodurch sich die durchgehende Flüssigkeitsmenge auf etwa das Zwanzigfache vergrösserte. Der Druck wurde auf ein Zehntel oder Zwanzigstel des von Thorpe und Rodger benutzten herabgesetzt, indem der einzige zum Bewirken des Ausfliessens benutzte Druck von dem Gewichte der Flüssigkeit dargestellt wurde, wodurch die Ausflusszeit sich verdoppelte oder verdreifachte.

Die Benutzung einer Kapillare weiterer Bohrung ermöglicht es uns, alle die peinlichen Staubschutzvorsichtsmassregeln beiseite zu lassen. So können wir Wasser, das destilliert und derartig aufbewahrt ist, dass das Eindringen grosser Staubteilchen vermieden wird, benutzen, vorausgesetzt, dass die Lösungen über Nacht zum Absitzen aller fremden Par-

tikelchen sich selbst überlassen werden, und die zum Versuch benötigten Mengen sorgfältig aus der Mitte des Vorratsgefässes entnommen werden.

Die Drucke, unter denen das Ausfliessen statthat, werden durch parallellaufende Dichtebestimmungen völlig sichergestellt, und ohne grosse weitere Mühe lässt sich auf diesem Wege grosse Genauigkeit erzielen.

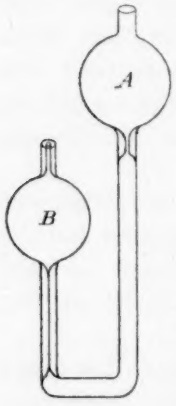


Fig. 7b.

Die Benutzung grösserer Flüssigkeitsgefässe lässt genaue Ablesungen ohne jede Beschwerde zu.

Wir wollen nun einen Apparat des obigen Typus betrachten, dem die Flüssigkeit durch eine Kapillare von einem Gefässe A in das tieferliegende Gefäss B fliesst. Unter gleichbleibenden Bedingungen haben wir unter der Voraussetzung einer langen Kapillare für die innere Reibung:

$$\eta = \frac{\text{Druck} \,.\, \text{Zeit} \,.\, C}{\text{fliessendes Volumen}},$$

worin C eine Konstante für die besondere Länge und den Durchmesser der gewählten Kapillare darstellt. Für Bedingungen, wo Druck und Geschwindigkeit nicht konstant bleiben, haben wir für ein kurzes Zeitintervall:

$$\eta = C\frac{p\,dt}{dV},$$

worin p den Druck zur Zeit t, und dV das in der Zeit dt durchfliessende Volumen bedeutet.

Gleichgültig, welche Gestalt die Gefässe haben, so lange, als wir p und V als Funktionen von x auszudrücken vermögen — wobei x die Höhe der Flüssigkeit zur Zeit t über der festgelegten Marke bedeutet —, so lange haben wir:

$$\frac{p}{dV} = \varrho\frac{f(x)}{dx},$$

worin ϱ die Dichte ist; hieraus ergibt sich:

$$C\frac{\varrho}{\eta}\,dt = \frac{dx}{f(x)},$$

und deshalb ist:

$$C\frac{\varrho}{\eta}\cdot T = \int_h^{h'}\frac{dx}{f(x)},$$

worin h und h' die Höhen der Apparatmarken und T die Zeitdauer des Ausfliessens ist. Deshalb haben wir für jedes einzelne Instrument:

$$\varrho \frac{T}{\eta} = \text{konst.}$$

Um den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen, wollen wir feststellen, dass der von Thorpe und Rodger gegebene Ausdruck für den absoluten Wert von η:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p T}{8 V l}$$

ist, worin V das in der Zeit T durchgehende Volumen ist, r der Radius der Bohrung und l die Länge der Kapillare. In der soeben betrachteten Form des Instrumentes, bei der:

$$p = \varrho x$$

ist, ist das Volumen V durch die Grösse des Gefässes und die am Glase angebrachten Marken festgelegt. Wenn β den Ausdehnungskoeffizienten des Glases darstellt, so haben wir für einen Temperaturanstieg von 0^0 bis Θ^0:

$$\eta = \frac{\pi r^4 (1+\beta\Theta)^4 \varrho x (1+\beta\Theta) T}{8 V (1+\beta\Theta)^3 l (1+\beta\Theta)}.$$

Das heisst aber:

$$\frac{\eta_\Theta}{\eta_0} = \frac{\varrho_\Theta}{\varrho_0}(1+\beta\Theta)\frac{T_\Theta}{T_0},$$

$$\beta = 0{\cdot}0000085,$$

so dass beim Arbeiten in einem Temperaturgebiet bis etwa 50^0 der grösste Wert des Temperaturkoeffizienten nur 1·0004 ist, d. h. nur eine Änderung von 0·04 % ausmacht. Diese liegt ausserhalb der Versuchsfehler, doch lässt sich auf Wunsch noch ein Korrektionsfaktor einführen.

Hiernach haben wir für jeden Apparat dieser Art mit einer langen Kapillare die innere Reibung durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$\eta = C\varrho T.$$

Der Verwendung langer Rohre stellen sich jedoch praktische Unbequemlichkeiten in den Weg, die teilweise mit der Temperaturregulierung in Beziehung stehen, und so hat die Erfahrung eine Länge von 9—10 cm als etwa die beste erkennen lassen. Dies macht noch eine Korrektion in Gestalt eines additiven Ausdruckes nötig[1]), die unsern Ausdruck auf folgende Form bringt:

$$\eta = \varrho T\left(A - \frac{B}{T^2}\right).$$

Die Arbeiten von Thorpe und Rodger ermöglichen es uns, solch einen Apparat sehr bequem in bezug auf die innere Reibung von Wasser bei verschiedenen Temperaturen zu eichen. Die Werte der innern Reibung von Wasser lassen sich nach ihren Werten mit grosser Genauig-

[1]) Thorpe und Rodger, loc. cit.

keit durch den in Abschnitt 9 bereits gegebenen Ausdruck finden. Die für diesen Apparat und diese Versuche benutzten Konstanten waren:

$$A = 0{\cdot}000017703$$

und:

$$B = 0{\cdot}28294.$$

Die Übereinstimmung, die sich bei Verwendung dieser Konstanten mit den Angaben für die innere Reibung des Wassers ergibt, wird durch die untenstehende Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12.

Temp.	Ausflusszeit in Sekunden	Dichte	η (*Thorpe* und *Rodger*)	η gefunden	Diff.
5°	874·3	1·0000	0·015154	0·015154	±
10°	758·1	0·99974	0·013030	0·013045	— 15
18°	620·9	0·99866	0·010514	0·010522	— 8
40°	411·1	0·99236	0·006539	0·006539	±

Eine bei der Messung von innern Reibungen mit Hilfe eines solchen Apparates auftretende Schwierigkeit konnte bislang noch nicht überwunden werden. Die Konstanten des Apparates scheinen von Zeit zu Zeit einer kleinen Änderung zu unterliegen, die sich durch Feststellen der Ausflusszeit bei 18° nachweisen lässt. Bei der unten angegebenen Versuchsreihe schwankte die Ausflusszeit von Wasser bei 18° zwischen 618·5 bis 620·1 Sekunden, d. h. also eine maximale Änderung von 0·25 %. Oft wiederholte Waschungen und Auskochen mit alkalischen und sauren Lösungen vermochten die Bedingungen nicht auf einen stetigen Punkt zu bringen, und selbst jetzt ist es noch zweifelhaft, ob solche Veränderungen kleinen Fettspuren zuzuschreiben sind, die manchmal von Zeit zu Zeit im best destillierten Wasser aufzutreten scheinen, oder ob sie von irgendeiner Absorption des gelösten Stoffes durch die innere Oberfläche des Kapillarrohrs herrühren. Glücklicherweise sind jedoch solche Veränderungen, obwohl unregelmässig, doch langsam, und es wurde festgestellt, dass die in Verhältnis stehenden Ergebnisse einer kurzen Beobachtungsreihe nicht ernstlich beeinflusst wurden. Überdies wurde für jede Beobachtungsreihe eine Probemessung mit Wasser bei 18° angestellt. Es wurde gefunden, dass, wenn dT_{18} die Änderung in der Ausflusszeit für Wasser von 18° ist, die Konstanten sich annehmen liessen zu:

$$A = 0{\cdot}000017703 - dT_{18}\,0{\cdot}00000003,$$

$$B = 0{\cdot}28294 \qquad - dT_{18}\,0{\cdot}0008.$$

Aber es liess sich auch eine einfachere und doch genügend genaue Korrektion für ein kleines Gebiet anbringen, wenn man einfach dT_{18} von den beobachteten Ausflusszeiten subtrahierte, um so die Beobach-

tungen auf den Wert von T_{18} zu reduzieren, für den die Konstanten berechnet waren.

Da der Zweck dieser Beobachtungen ursprünglich weiter ging, als der in dieser Arbeit sichtbar werdende Umfang es erkennen lässt, wurden die innern Reibungen von einer Reihe Prozentgehalten für die Temperaturen von 15, 18 und 21° bestimmt. Nur ein geringer Teil dieser Beobachtungen ist in dem vorhergehenden Teile dieser Abhandlung nutzbringend verwendet worden, da sie aber eine bisher vorhandene Lücke ausfüllen, wird hier die gesamte Reihe der Ergebnisse veröffentlicht.

Alle die Beobachtungen, sowohl die der Dichte, wie die der innern Reibung sind in der Tabelle 14 aufgeführt. Das zur Verwendung gelangende Material war dreimal umkristallisiert und sodann in einer Platinschale geschmolzen worden, wie der Zweck es erheischt.

Die innern Reibungen sind in graphischer Form in Fig. 8 aufgezeichnet, in der die senkrechte Skala derart gewählt ist, dass eine Einheit in der fünften Dezimale durch 1 mm dargestellt wird[1]), wobei die Kurven in der durch den Massstab zur Linken gezeigten Weise verschoben wurden.

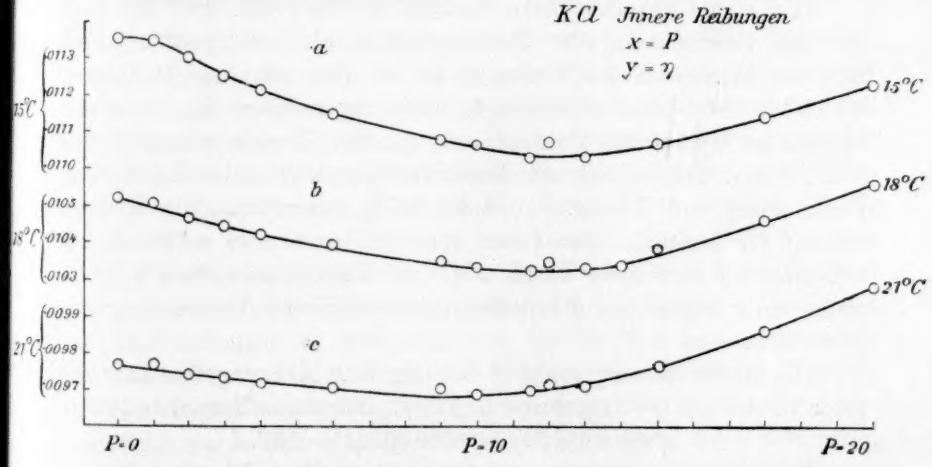


Fig. 8.

Die Kurvenpunkte bei $P = 0$ stellen die innern Reibungen von Wasser bei den drei Temperaturen dar. Das Einbringen von *KCl* erniedrigt die innere Reibung bis zu einem Minimum, das für die entsprechenden Temperaturen bei 12·5%, 11·5% und 10% erreicht wird,

[1]) Hier auf ½ verkleinert. *Anm. des Übers.*

keit durch den in Abschnitt 9 bereits gegebenen Ausdruck finden. Die für diesen Apparat und diese Versuche benutzten Konstanten waren:

$$A = 0{\cdot}000017703$$

und:

$$B = 0{\cdot}28294.$$

Die Übereinstimmung, die sich bei Verwendung dieser Konstanten mit den Angaben für die innere Reibung des Wassers ergibt, wird durch die untenstehende Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12.

Temp.	Ausflusszeit in Sekunden	Dichte	η (*Thorpe* und *Rodger*)	η gefunden	Diff.
5°	874·3	1·0000	0·015154	0·015154	±
10°	758·1	0·99974	0·013030	0·013045	— 15
18°	620·9	0·99866	0·010514	0·010522	— 8
40°	411·1	0·99236	0·006539	0·006539	±

Eine bei der Messung von innern Reibungen mit Hilfe eines solchen Apparates auftretende Schwierigkeit konnte bislang noch nicht überwunden werden. Die Konstanten des Apparates scheinen von Zeit zu Zeit einer kleinen Änderung zu unterliegen, die sich durch Feststellen der Ausflusszeit bei 18° nachweisen lässt. Bei der unten angegebenen Versuchsreihe schwankte die Ausflusszeit von Wasser bei 18° zwischen 618·5 bis 620·1 Sekunden, d. h. also eine maximale Änderung von 0·25 %. Oft wiederholte Waschungen und Auskochen mit alkalischen und sauren Lösungen vermochten die Bedingungen nicht auf einen stetigen Punkt zu bringen, und selbst jetzt ist es noch zweifelhaft, ob solche Veränderungen kleinen Fettspuren zuzuschreiben sind, die manchmal von Zeit zu Zeit im best destillierten Wasser aufzutreten scheinen, oder ob sie von irgendeiner Absorption des gelösten Stoffes durch die innere Oberfläche des Kapillarrohrs herrühren. Glücklicherweise sind jedoch solche Veränderungen, obwohl unregelmässig, doch langsam, und es wurde festgestellt, dass die in Verhältnis stehenden Ergebnisse einer kurzen Beobachtungsreihe nicht ernstlich beeinflusst wurden. Überdies wurde für jede Beobachtungsreihe eine Probemessung mit Wasser bei 18° angestellt. Es wurde gefunden, dass, wenn dT_{18} die Änderung in der Ausflusszeit für Wasser von 18° ist, die Konstanten sich annehmen liessen zu:

$$A = 0{\cdot}000017703 - dT_{18}\,0{\cdot}00000003,$$
$$B = 0{\cdot}28294 \qquad - dT_{18}\,0{\cdot}0008.$$

Aber es liess sich auch eine einfachere und doch genügend genaue Korrektion für ein kleines Gebiet anbringen, wenn man einfach dT_{18} von den beobachteten Ausflusszeiten subtrahierte, um so die Beobach-

tungen auf den Wert von T_{18} zu reduzieren, für den die Konstanten berechnet waren.

Da der Zweck dieser Beobachtungen ursprünglich weiter ging, als der in dieser Arbeit sichtbar werdende Umfang es erkennen lässt, wurden die innern Reibungen von einer Reihe Prozentgehalten für die Temperaturen von 15, 18 und 21° bestimmt. Nur ein geringer Teil dieser Beobachtungen ist in dem vorhergehenden Teile dieser Abhandlung nutzbringend verwendet worden, da sie aber eine bisher vorhandene Lücke ausfüllen, wird hier die gesamte Reihe der Ergebnisse veröffentlicht.

Alle die Beobachtungen, sowohl die der Dichte, wie die der innern Reibung sind in der Tabelle 14 aufgeführt. Das zur Verwendung gelangende Material war dreimal umkristallisiert und sodann in einer Platinschale geschmolzen worden, wie der Zweck es erheischt.

Die innern Reibungen sind in graphischer Form in Fig. 8 aufgezeichnet, in der die senkrechte Skala derart gewählt ist, dass eine Einheit in der fünften Dezimale durch 1 mm dargestellt wird[1]), wobei die Kurven in der durch den Massstab zur Linken gezeigten Weise verschoben wurden.

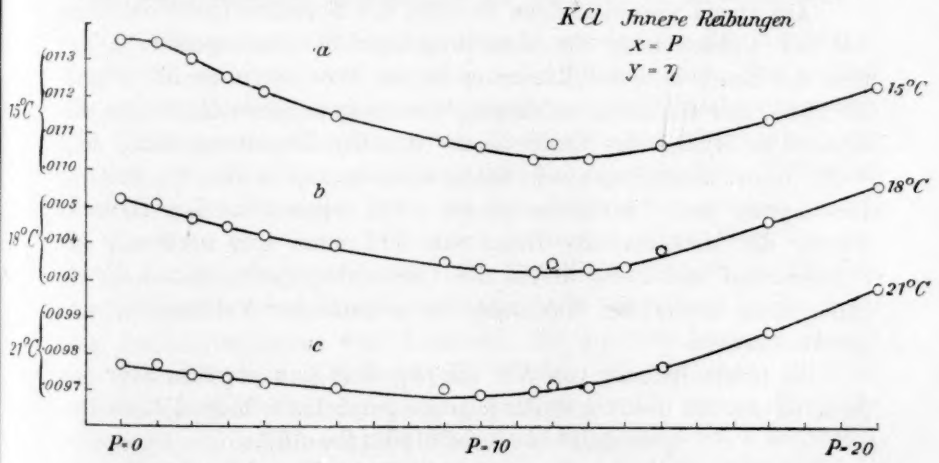


Fig. 8.

Die Kurvenpunkte bei $P = 0$ stellen die innern Reibungen von Wasser bei den drei Temperaturen dar. Das Einbringen von *KCl* erniedrigt die innere Reibung bis zu einem Minimum, das für die entsprechenden Temperaturen bei 12·5%, 11·5% und 10% erreicht wird,

[1]) Hier auf $^1/_2$ verkleinert. *Anm. des Übers.*

und das anzeigt, dass der Gewinn an Fluidität durch die Zerstörung der komplexen oder schweren Wassermoleküle an diesen Punkten grösser wird, als der durch Einführung der hydratisierten Molekeln oder Ionen von *KCl* bedingte Verlust hieran. Nach Überschreiten dieser Prozentgehalte verursacht ein weiteres Zufügen von zu lösendem Stoff eine Abnahme der Fluidität. Bei 15° ist jedoch die ursprüngliche Fluidität des Wassers noch nicht wieder erreicht, während sie bei 18° gerade wieder überschritten ist, und bei 21° die Kurve weit darüber hinausführt. Es wird aus dem Verlauf dieser Kurven deutlich, dass das Minimum bei etwa 25° vollständig verschwinden würde, wo *KCl* wie auch bei noch höhern Temperaturen aufhören würde, als Schmiermittel zu dienen. Der Grund hierfür ist klar. Der Temperaturanstieg auf 25° oder darüber hat schon so viele Eismoleküle des Wassers und Komplexe zerstört, dass das zugefügte *KCl* hauptsächlich seine natürliche Wirkung, die Erhöhung der innern Reibung ausübt. Anderseits ist es ebenso deutlich, dass bei oder nahe dem Gefrierpunkte das Minimum nach der andern Richtung hin verschwinden müsste, so dass Zufügen von *KCl* von $P = 0$ aufwärts bis zum Sättigungspunkte die Fluidität erhöhen würde.

Auf einem unvollständigen Stadium der Beobachtungen und noch vor der Untersuchung der Grundhypothese der vorliegenden Arbeit liess das Erscheinen des Minimums in der Nähe von $h = 32$ (oder $P = 11{\cdot}46$) den Gedanken aufsteigen, dass wegen dieses Minimums ein bestimmtes Hydrat des Chlorkaliums von der Zusammensetzung *KCl* + 32 Äquiv. anzunehmen sei. Dieser Gedanke wurde aber bei weiterer Beobachtung und Überlegung wieder völlig verworfen. Die Hydratisierung der Moleküle oder Ionen von *KCl* muss aber notwendig als fortschreitend und stetig durch alle Verdünnungsgrade bis zur Erreichung eines bestimmten Maximums bei „unendlicher Verdünnung" angesehen werden.

Die innere Reibung von *KCl* bei 18 g lässt sich ungefähr über das ganze Gebiet von 0—21% durch folgende parabolische Formel darstellen.

$$\eta = 0{\cdot}01034 + 0{\cdot}000002\,(P - 10)^2.$$

Die Differenzen zwischen den nach dieser Formel bestimmten und den Versuchswerten liegen innerhalb 0·2%.

Für die Zwecke des frühern Teiles dieser Arbeit fand eine genauere Formel Verwendung. Die Versuchswerte für 18 g wurden durch die innere Reibung von Wasser bei 18° (0·010514) dividiert, so dass die innere Reibung von Wasser bei 18° die Einheit für die Viskosität bildete. Von

$$m = 0$$
$$\text{bis } m = 0{\cdot}5$$

ergab die Formel: $\eta = 1 - 0{\cdot}016\, m$

gute Werte, wie in der nebenstehenden Tabelle 13 gezeigt wird.

Tabelle 13.

m	η beobachtet ($\eta_{18} = 1$)	η berechnet	Diff.
0·13473	0·9982	0·9979	+ 3
0·2712	0·9960	0·9957	+ 3
0·4094	0·9934	0·9934	±
0·5493	0·9912	0·9934	±

Bessere Ergebnisse würden durch Verwendung einer genauern Konstanten erzielt werden, doch betrug der Fehler dieser Konstante nur $^3/_{10000}$.

Die wirklich für die Zahlen von Tabelle 5 benutzte Formel war:

$$\eta = 1 - 0{\cdot}0134\, m,$$

die den richtigen Wert 0·9982 für $m = 0{\cdot}13473$ ergibt, so dass die für die abgeleiteten Werte ein möglicher Fehler von $^1/_{3000}$ anzunehmen ist.

20. Experimentelle Bestimmung der Dichten von KCl-Lösungen.

Für die meisten Dichtebestimmungen wurden ein Paar Ostwaldsche Pyknometer benutzt, von denen jedes 100 ccm fasste. Die meisten Beobachtungen wurden doppelt angestellt und der Mittelwert gezogen. Die Differenz zwischen den beiden Beobachtungen pflegte zwei oder drei Einheiten der fünften Dezimale nicht zu überschreiten. Viel Mühe kostete es, einen genauen Wert für den Endpunkt zu erhalten (21 %), da der Wert von dem Kohlrauschs abwich[1]). Sein Wert für eine 21%ige Lösung ist 1·14081 bei 18°. Der Wert, der sich als Ergebnis dieser Versuche schliesslich herausstellte, ist 1·14094, und ist das Mittel von Beobachtungen an vier Lösungen, für die drei Lösungen einzeln aus geschmolzenem *KCl* hergestellt wurden, wie es Tabelle 14 zeigt, wo alle die Beobachtungen aufgezeichnet sind. Als weitere Vorsichtsmassregel wurde eine normale Lösung aus der Lösung Nr. 2 hergestellt, und diese ergab als Dichte 1·04492, was denselben Wert darstellt, wie ihn Kohlrausch für normales *KCl* und 18° angibt[2]).

Rationale und empirische Formeln für verdünnte *KCl*-Lösungen sind bereits in Abschnitt 14 gegeben worden.

Es wird zweckmässig sein, noch zu bemerken, dass zwischen 6 und

[1]) Leitvermögen S. 204. [2]) Leitvermögen S. 76.

Tabelle 14.

KCl.

P	*m*	*h*	Dichte			Innere Reibung			Nr.	Bemerkungen
			15°	18°	21°	15°	18°	21°		
21·000				1·14097					1.	Aus geschmolzenen *KCl*
20·9996				1·14091					2.	Aus geschmolzenen *KCl*
(21·000)	3·2118	15·578	1·14218	1·14094	1·13968	0·011224	0·010567	0·009985	3.	Gemisch von 1. und 2.
21·000			1·14209	1·14095	1·13972				4.	Aus geschmolzenen *KCl*
20·000	3·0396	16·563	1·13486	1·13375	1·13255				5.	Aus 4.
19·000	2·8692	17·652	1·12759	1·12651	1·12534				6.	Aus 5.
18·0047	2·7007	18·865	1·12050	1·11935	1·11817	0·011144	0·010470	0·009871	7.	Aus 3.
17·000	2·5347	20·215	1·11334	1·11228	1·11115				8.	Aus 6.
15·0095	2·2080	23·466	1·09924	1·09820	1·09712	0·011075	0·010397	0·009771	9.	Aus 7.
12·9993	1·8896	27·710	1·08530	1·08434	1·08334	0·011025	0·010333	0·009710	10.	Aus geschmolzenen *KCl*
12·001	1·7333	30·364		1·07753		0·011064	0·010348	0·009715	11.	Aus 9.
11·9943			1·07847	1·07753	1·07654				12.	Aus 3.
11·4589	1·6495	32·000	1·07478	1·07387	1·07290	0·011029	0·010328	0·009698	13.	Aus 10.
10·0001	1·4264	37·267	1·06494	1·06407	1·063095	0·011067	0·010336	0·009689	14.	Aus 13.
9·0026	1·2756	41·863	1·05815	1·05732	1·05639	0·011080	0·010357	0·009707	15.	Aus 11. und 12.
7·1383	1·000	53·87	1·04567	1·04492	1·04404				16.	Aus 2.
5·9998	0·8343	64·89	1·03823	1·03745	1·03663	0·011145	0·010393	0·009704	17.	Aus 11. und 12.
4·00016	0·5493	99·38	1·02507	1·02437	1·02359	0·011211	0·010419	0·009712	18.	Aus 1. und 2.
3·0003	0·4094	33·87	1·01857	1·01794	1·01720	0·011244	0·010445	0·009731	19.	Aus 17.
3·0000				1·01793					20.	Aus 18.
2·000	0·2712	202·9	1·01207	1·011475	1·01077	0·011300	0·010465	0·009738	21.	Aus 19. und 20.
1·00005	0·13473	410·0	1·00562	1·00507	1·00439	0·011345	0·010504	0·009772	22.	Aus 21.
0·000	0·0	∞	0·99915	0·99866	0·99807	0·011356	0·010514	0·009769		(*Thorpe* und *Rodger*, loc. cit.)

15% die Dichten von *KCl*-Lösungen genau bis in die fünfte Dezimale durch die folgenden drei empirischen Formeln gegeben werden:

$$15^\circ\,\varrho = 0{\cdot}99957 + 0{\cdot}0063123\,P + 0{\cdot}00002185\,P^2$$
$$18^\circ\,\varrho = 0{\cdot}998865 + 0{\cdot}006306\,P + 0{\cdot}00002078\,P^2$$
$$21^\circ\,\varrho = 0{\cdot}99825 + 0{\cdot}006270\,P + 0{\cdot}00002111\,P^2.$$

Innerhalb der Grenzen von 6—15% weicht der durch diese Formeln gegebene Wert in keinem Falle vom Versuchswerte um mehr als eine Einheit der fünften Dezimale ab.

Die Lösungsvolumina sind unten in Tabelle 15 gegeben und graphisch in Fig. 9 aufgezeichnet.

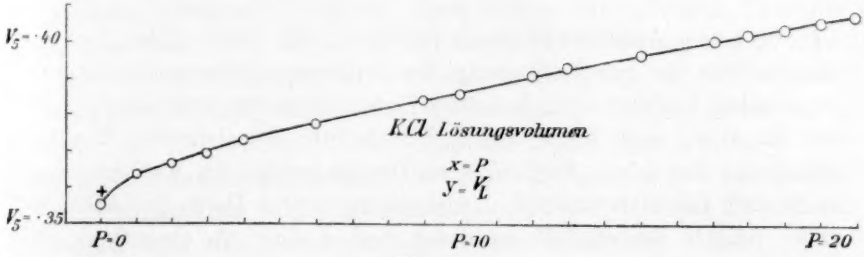


Fig. 9.

Tabelle 15.

P	0	1	2	3	4	6	9	10
V_S	0·355	0·363	0·367	0·369	0·373	0·377	0·384	0·386
P	12	13	15	17	18	19	20	21
V_S	0·391	0·393	0·397	0·400	0·4015	0·403	0·405	0·407

Das Lösungsvolumen für $P = 0$ ist mit Hilfe der rationalen Formel erhalten worden. Über weitere Beobachtungen an der Lösungskurve siehe an früherer Stelle Abschnitt 14.

St. Swithins Hendon, London.

Zur Beurteilung des relativen Wertes kalorimetrischer Methoden.

Von

Julius Thomsen.

In einem Aufsatze in dieser Zeitschrift (**51**, 657): „Über den relativen Wert der zur Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen benutzten kalorimetrischen Methoden", habe ich dargelegt, dass die in Herrn Berthelots Tabellenwerk, Thermochimie II, für solche Verbindungen, beispielsweise für Kohlenwasserstoffe und Haloidverbindungen, zusammengestellten Daten nur sehr geringe relative Genauigkeit darbieten und deshalb als Grundlage für theoretische Untersuchungen unanwendbar sind.

Dieser Aufsatz veranlasst Herrn Berthelot zu einigen Bemerkungen in den Compt. rendus (**140**, 1497). Dieselben beschäftigen sich jedoch nicht mit den faktischen Anomalien in seinen Angaben, die er stillschweigend anerkennen muss; dagegen behauptet er, dass die gleichförmige Genauigkeit meiner Daten künstlich hervorgebracht sei: „Il y a là une suggestion involontaire". Der Sinn seiner Worte ist derjenige, dass vorausgefasste Hypothesen auf die numerischen Resultate meiner Versuche von Einfluss gewesen sind. Herr Berthelot kennt nur zu wenig meine Arbeitsmethode, wenn er nicht erkannt hat, dass für mich eine möglichst sorgfältige Durchführung der experimentellen Arbeit die Hauptsache ist, und die erreichten numerischen Daten bieten dann die feste Grundlage der aus denselben hervorgehenden Hypothesen, während das umgekehrte Verfahren sich sehr oft in den Arbeiten Berthelots nachweisen lässt.

Ich habe schon vor vielen Jahren, besonders in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, die von Herrn Berthelot nach und nach publizierten thermochemischen Arbeiten besprochen, und es wundert ihn deshalb, dass ich jetzt einen neuen Beitrag in dieser Richtung habe erscheinen lassen.

Die Veranlassung ist jedoch einfach diejenige, dass in den letzten Jahren, nach Erscheinung von Berthelots „Thermochimie, données et

lois numériques, 1897", jüngere Chemiker versucht haben, aus den dort zusammengestellten Daten bezüglich der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, allgemeine Regeln für die Abhängigkeit derselben von der Konstitution der Verbindungen abzuleiten. Durch die dort für die flüchtigen Verbindungen erhaltenen Daten sind sie indessen irregeleitet worden, und ich habe es deshalb als zweckmässig erachtet, vor einer kritiklosen Benutzung dieser Daten zu warnen, um möglicherweise einer Überfüllung der wissenschaftlichen Zeitschriften mit wertlosen Abhandlungen vorzubeugen.

Mehrere der ältern Abhandlungen Berthelots bieten in dieser Beziehung warnende Beispiele. Zwei seiner Abhandlungen über die Bildungswärme der Nitrate und der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs[1]) enthalten eine grosse Anzahl numerischer Daten und theoretischer Entwicklungen, die jedoch alle auf die mutmassliche Bildungswärme des Stickoxyds, *NO*, fussen. Diesen Wert berechnete Herr Berthelot aus der von Bunsen gemessenen Verbrennungswärme einer bestimmten Sorte Schiesspulver und fand den Wert + 6900 c, welcher alsdann als Grundlage für die Berechnung der gesuchten Grössen diente. Seine zweite Abhandlung schliesst dann mit den folgenden Worten: „Je ne dois pas dissimuler que ces chiffres réclament de nouvelles expériences avant d'être admis comme définitifs. Cependant, j'ai cru devoir les présenter, parce qu'ils possèdent une valeur approchée (!) et que les réactions qu'ils expriment jouent un rôle très-important dans les études de philosophie chimique." Leider ist der Inhalt der beiden Abhandlungen völlig wertlos und irreleitend, denn die Bildungswärme des Stickoxyds ist nicht + 6900 c, sondern — 21570 c (!).

Einige Jahre später publizierte Herr Berthelot[2]) eine neue Tabelle über die fraglichen Wärmetönungen, die vollständig mit meinen vorher mitgeteilten Werten übereinstimmte, z. B.

Reaktion	*Thomsen*	*Berthelot*
(N,O)	— 21575	— 21600
$(N,O,^3H)$	+ 41510	+ 41600
$(N,^2O,^3H^4)$	+ 88060	+ 87900
$(N,O,^3K)$	+ 119480	+ 118700
$(N,O,^3Ag)$	+ 28740	+ 28700
$(N,^2O,^6Pb)$	+ 105500	+ 105600 usw.

dass man geneigt sein könnte, eine Verwechslung anzunehmen, so dass Berthelot meine anstatt seine Daten mitgeteilt hätte; da er aber aus-

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **22**, 65 und 97.
[2]) Compt. rend. **90**, 779.

drücklich hervorhebt, dass alle Werte Resultate seiner eigenen Messungen sind, hat er dadurch die Genauigkeit meiner vorher publizierten Daten vollständig erkannt.

Ein anderes Beispiel bietet Berthelots Abhandlung[1]) über die vermeintliche Anomalie in der Bildungswärme der Ameisensäure, welche Abhandlung mit folgenden Worten schliesst: „l'acide formique me parait un corps type, dont l'étude conduit à des notions nouvelles, d'une application très générale." Die Grundlage dieser Arbeit war die von Favre und Silbermann angegebene Verbrennungswärme der flüssigen Ameisensäure, 96000 c, welchen Wert die genannten Forscher jedoch selbst als höchst unsicher erklärt hatten. Spätere Untersuchungen zeigten denn auch, dass dieser Wert etwa 32000 c zu hoch angenommen war, und dadurch wurde selbstverständlich die Abhandlung Berthelots mit ihren weitschweifigen Hypothesen völlig wertlos.

Diese Beispiele werden wohl genügen, um jüngere Chemiker gegen Benutzung von ungenauen experimentellen Daten als Grundlage für theoretische Untersuchungen zu warnen; man verschwendet dadurch seine Zeit, ohne die Wissenschaft zu fördern. —

Nur noch zwei Worte. Herr Berthelot macht mir den Vorwurf, dass meine Angabe der Oxydationswärme des Calciums ungenau ist; er unterlässt aber gleichzeitig mitzuteilen, dass meine Untersuchung derselben etwa 20 Jahre, bevor es Moissan glückte, dieses Metall rein und in grösserer Menge darzustellen, durchgeführt wurde.

Herr Berthelot beginnt seinen besprochenen Aufsatz mit der Behauptung, dass er zuerst (im Jahre 1865) nachgewiesen hat, wie die Bildungswärme organischer Körper aus der Verbrennungswärme derselben hervorgeht. Dieses ist jedoch ein Irrtum, denn zehn Jahre vorher hatte ich[2]) die Bildungswärme des Cyans und des Kohlensulfids in derselben einfachen Weise aus der Verbrennungswärme der Körper abgeleitet.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) **18**, 24.

[2]) Pogg. Ann. **92**, 55.

Kopenhagen, August 1905.

Über Komplexbildung, Hydratation und Farbe.

Von

F. G. Donnan.

Zwei Veröffentlichungen, welche im zweiten Hefte des 52. Bandes dieser Zeitschrift erschienen sind, nämlich „Hydratation und Farbe" von G. N. Lewis (Seite 224), und eine unmittelbar darauffolgende Abhandlung von H. C. Jones und H. P. Bassett zwingen mich dazu, einige Bemerkungen darüber mitzuteilen. In bekannter Weise führen die genannten Verfasser die bei den wässerigen Lösungen der Kupri- und Kobalthalogensalze auftretenden Farbenänderungen auf die Bildung und den Zerfall von Hydraten zurück. Hierbei ist übersehen worden, dass die angeführten Schlussfolgerungen schon von zahlreichen frühern Autoren gezogen worden sind[1]). Es seien z. B. als gutes „antiquarisches" Vorbild die Abhandlungen von Hartley[2]) erwähnt. Der Zweck meiner Bemerkungen liegt aber nicht darin, einen wechselnden Hydratationszustand der genannten Salze zu verneinen, sondern vielmehr darin, auf das heutige wissenschaftliche Stadium dieser und ähnlicher Fragen hinzudeuten. In der Tat sollten, nachdem heutzutage der Gesichtskreis der anorganischen Chemie durch die höchst wichtigen Arbeiten von Werner, Abegg und Bodländer ausserordentlich erweitert worden ist, derartige Veröffentlichungen nicht mehr ohne Berücksichtigung dieser Arbeiten zulässig sein.

Dass die betreffenden Farbenänderungen mit der Bildung und dem Zerfall von komplexen Ionen eng zusammenhängen, steht jetzt wohl ziemlich fest. In Verfolgung der Gedanken von Abegg und Bodländer haben z. B. Fox, Bassett und ich[3]) im Jahre 1902 die Farbenänderungen der Kobalt-, Kupri- und Ferrichloridlösungen besprochen

---

[1]) Was die Kobalthalogensalze betrifft vergl. die Literaturnachweise in Trans. Chem. Soc. **81**, 939 (1902).

[2]) Insbesondere Trans. Roy. Soc. Dublin **7**, 253 (1900) und Trans. Chem. Soc. **83**, 401 (1903). Diese Abhandlungen entsprechen dem Höhepunkt der Chemie — in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts!

[3]) Trans. Chem. Soc. **81**, 939 (1902).

und gezeigt, dass denselben die Bildung und der Zerfall von komplexen chlorhaltigen Anionen parallel gehen.

Im Falle der Kuprichloridlösungen haben kurz darauf die wichtigen quantitativen Versuche von Kohlschütter[1]) die Bildung von komplexen, sowohl Kationen wie Anionen, eingehend bewiesen. Schon im Jahre 1893 hat nun Werner wichtige Ideen über die wechselnde Hydratation der Moleküle und Ionen veröffentlicht[2]). Es ist das grosse Verdienst Kohlschütters, die neuern Nachweise der Komplexbildung in Lösung mit der Theorie von Werner in Verbindung gebracht zu haben. Dadurch treten die alten vagen Vermutungen über Hydratbildung in wässerigen Lösungen in ein ganz neues Stadium. Mit der Bildung, resp. dem Zerfall der verschiedenen Ionenarten geht danach ein Wechsel des Hydratationszustandes Hand in Hand. Nimmt man z. B. für das Kupferatom die Koordinationszahl 4 an, so lassen sich in einer wässerigen Kuprichloridlösung die verschiedenen Komplexe durch die folgende Reihe veranschaulichen:

$$[Cu.4\,H_2O]^{\cdot\cdot},\ \left[Cu\begin{matrix}3\,H_2O\\Cl\end{matrix}\right]^{\cdot},\ \left[Cu\begin{matrix}2\,H_2O\\2\,Cl\end{matrix}\right]^{0},\ \left[Cu\begin{matrix}H_2O\\3\,Cl\end{matrix}\right]^{\prime},\ [Cu.4\,Cl]^{\prime\prime}.$$

Komplexe Kationen — Nichtdissociierender Komplex — Komplexe Anionen

Mit der Abnahme der H_2O-Moleküle und dem Wechsel der Ionenladung geht die Farbe von Blau, durch Grün und Gelb, in Braungelb über. Diese Bemerkungen betreffen nicht nur die obengenannten Ionenarten, sondern auch die dieselben Atomgruppen mit denselben Elektrovalenzen enthaltenden „undissociierten“ Moleküle:

$$[Cu.4\,H_2O]^{\cdot\cdot}\,[Cl]_2^{\prime}$$
$$\left[Cu\begin{matrix}3\,H_2O\\Cl\end{matrix}\right]^{\cdot}\left[Cl\right]^{\prime}$$
$$\left[Cu\begin{matrix}2\,H_2O\\2\,Cl\end{matrix}\right]^{0}$$
$$[Cu.4\,H_2O]^{\cdot\cdot}\,\left[Cu.\begin{matrix}H_2O\\3\,Cl\end{matrix}\right]_2^{\prime}$$

usw. usw.

Natürlich lassen sich die verschiedenen Kationen und Anionen zu nichtleitenden Molekülen auf sehr verschiedene Weise kombinieren. Die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1153 (1904).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 294 (1893). In dieser Abhandlung hat Werner die Frage nach der „Hydratation“ der Ionen und Moleküle eingehend erörtert und die meisten der jetzt als neu auftauchenden Gedanken mit voller Bestimmtheit ausgesprochen. Es dürfte nicht unnötig sein, besondern Nachdruck auf diese Tatsache zu legen.

Farbe derjenigen Moleküle, welche zwei kupferhaltige Komplexe besitzen, wird dabei von beiden Komponenten herrühren.

Selbst wenn man auf die Zahl 4 und auf die speziellern Begriffe der Wernerschen Theorie kein besonderes Gewicht zu legen geneigt wäre, darf doch nicht verneint werden, dass die ganze Anschauungsweise eine Menge genialer Gedanken enthält, durch die das innere Wesen der Ionenbildung seiner Lösung bedeutend näher gebracht worden ist.

Ob nun das Lichtabsorptionsvermögen von der Zahl der Wassermoleküle, von dem Grad der Annäherung der *Cu*- und *Cl*-Atome im Bau der Ionen, resp. Moleküle, vom elektrischen Zustande des betreffenden Ionenkomplexes oder von allen zusammen wesentlich abhängt, so sind das ja alles Fragen, über die man sich im heutigen Stadium der Chemie nur spekulativ äussern kann.

Denkt man sich z. B. die Wassermoleküle als einigermassen zwischen den *Cu*- und *Cl*-Atomen eingelagert, so wäre der weitere Gedanke sehr naheliegend, die Farbenänderung auf den Einfluss zurückzuführen, welchen die allmählich herantretenden Halogenatome auf die Schwingungsperioden der Elektronen des *Cu*-Atoms ausüben. Doch muss die wechselnde Ionenladung, resp. Elektrovalenz, wahrscheinlich auch mit in Betracht gezogen werden, denn sonst wäre ein Farbenunterschied wie derjenige zwischen den wasserfreien Kupro- und Kuprihalogeniden schwerlich zu erklären. Da aber die Komplexbildung mit Steigerung der Konzentration und der Temperatur zunimmt[1]), so sind die festen wasserfreien Salze z. T. vielleicht als komplexe Verbindungen anzusehen. Wäre das der Fall, so hätte man, anstatt $CuCl_2$, zu schreiben:

$$(CuCl_2)_n \equiv [Cu]^{\cdot\cdot}[Cu_{n-1} . Cl_{2n}]'' \equiv [Cu]_2^{\cdot\cdot}[Cu_{n-2} . Cl_{2n}]'''' \text{ usw.}$$

Dadurch wäre die Frage nach der Farbe solcher festen Verbindungen schwieriger zu beantworten, weil die Absorptionsvermögen der zwei kupferhaltigen Ionengruppen berücksichtigt werden müssten.

Dass die modernen Begriffe, welche wir hauptsächlich den Arbeiten von Werner, Abegg und Bodländer verdanken, schon imstande sind, die Farbenunterschiede vieler Verbindungen durch funktionelle Verschiedenheiten der integrierenden Komponenten zu erklären, mag durch die folgende versuchsweise Formulierung einiger bekannter „Doppelsalze“ angedeutet werden:

A. Kuprichloridkomplexe.

$LiCl . CuCl_2 . 2H_2O$	$\equiv [Li . 2H_2O]^{\cdot} [Cu . 3Cl]'$	granatrot
$NH_4Cl . CuCl_2$	$\equiv [NH_4]^{\cdot} [Cu . 3Cl]'$	rot

[1]) Wenigstens in diesem und ähnlichen Fällen.

$NH_4Cl \,.\, CuCl_2 \,.\, 2\,H_2O$	$\equiv [NH_4]^{\cdot}\,[Cu \,.\, 2\,H_2O \,.\, 3\,Cl]^{'}$	blau
$2\,KCl \,.\, CuCl_2 \,.\, 2\,H_2O$	$\equiv [K]_2^{\cdot}\,.\,[Cu \,.\, 2\,H_2O \,.\, 4\,Cl]^{''}$	blau
$KCl \,.\, CuCl_2$	$\equiv [K]^{\cdot}\,[Cu \,.\, 3\,Cl]^{'}$	braunrot

B. Kupribromidkomplexe.

$HBr \,.\, CuBr_2 \,.\, 2\,H_2O$	$\equiv [H \,.\, 2\,H_2O]^{\cdot}\,[Cu \,.\, 3\,Br]^{'}$	braunrot
$2\,NH_4Br \,.\, CuBr_2 \,.\, 2\,H_2O$	$\equiv [H \,.\, NH_3]_2^{\cdot}\,[Cu \,.\, 2\,H_2O \,.\, 4\,Br]^{''}$	smaragdgrün[1])
$KBr \,.\, CuBr_2$	$\equiv [K]^{\cdot}\,[Cu \,.\, 3\,Br]^{'}$	braunrot
$2\,LiBr \,.\, CuBr_2 \,.\, 6\,H_2O$	$\equiv [Li \,.\, 3\,H_2O]_2^{\cdot}\,[Cu \,.\, 4\,Br]^{''}$	braunrot

Die bekannten Symbole ($^{\cdot}$ und $^{'}$) sollen in den obigen Formeln die Elektrovalenzen, d. h. diejenigen Valenzäusserungen, welche mit dem Faradayschen Gesetz in Beziehung stehen, andeuten. Solche Formulierungen haben den grossen Vorteil, mit der Konstitution der genetischen Lösungen im innigsten Zusammenhange zu stehen, obwohl die Bausteine der Moleküle der festen Verbindungen nicht identisch mit denjenigen der Lösungen zu sein brauchen. Es können z. B. die $Li^{\cdot}$- und $H^{\cdot}$-Ionen in der Lösung durchschnittlich mit viel mehr Wassermolekülen „verbunden“ sein, und obwohl die $K^{\cdot}$- und $NH_4^{\cdot}$-Ionen in den Molekülen der festen Salze anhydrisch auftreten, braucht das nicht für deren durchschnittlichen Zustand in der Lösung zu gelten.

Damit glaube ich, die Sache genügend erörtert zu haben. Man wird daraus ersehen, dass die Frage nach der Beziehung zwischen der Farbe und dem innern Zustande, sowohl der wässerigen Lösungen wie der festen Salze, viel weiter fortgeschritten ist, als es nach den Veröffentlichungen der Herren Lewis, Jones und Bassett den Anschein hat.

[1]) In diesem Falle habe ich die Formel des komplexen Ions $NH_4^{\cdot}$, nach Werner, $[H \,.\, NH_3]^{\cdot}$ geschrieben, was auch in den andern Fällen hätte geschehen können.

Muspratt Laboratorium für physikalische
und Elektrochemie, Liverpool Universität.

28. Juni 1905.

Untersuchungen über die Absorption des CO_2 in wässerigen Salzlösungen und binären Flüssigkeitsgemengen.

Von

A. Christoff.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität in Sofia.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

Vor kurzem veröffentlichte Herr Dr. P. N. Raikov[1]) interessante Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Hydrate und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Bei näherer Einsicht in die einschlägige Literatur findet man, dass unsere Kenntnisse darüber ziemlich unvollständig und dabei noch nicht ganz frei von Widersprüchen sind. Die Untersuchungen zeigten, dass die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle so lange CO_2 absorbieren, bis in der Lösung die entsprechenden Bicarbonate sich gebildet haben. Dabei bemerkt man, dass die Alkalimetalle und das Calcium, als neutrale Carbonate gedacht, etwas mehr CO_2 „chemisch binden", als nötig ist, um dieselben in die betreffenden Bicarbonate überzuführen. Dieser „Überschuss" von CO_2 war für die neutralen Carbonate des *Li, Na, K, Rb, Cs* und *Ca* rund 9·0, 4·0, 0·7, 1·5 und 0·3 % von der Menge des CO_2, welche zur Überführung des betreffenden neutralen Carbonats in das entsprechende Bicarbonat erforderlich ist. Die ersten obigen Resultate haben Veranlassung gegeben, die Untersuchung mit andern anorganischen Salzen vorzunehmen, und Herr Dr. Raikov hatte die Liebenswürdigkeit, mir dieselbe zu überlassen.

Einleitung.

Wenn eine Lösung von Kaliumsulfat mit CO_2 gesättigt ist, so kann man das CO_2 aus derselben leicht durch eine mässige Veränderung der Temperatur oder des Druckes vertreiben. Wie bekannt, absorbiert eine Salzlösung weniger CO_2 als reines Wasser, und je konzentrierter die

[1]) Chemiker-Zeitung 1904, Nr. 103, 28.

Lösung des Salzes ist, desto weniger CO_2 wird aufgelöst. Man konnte in bezug auf das Kohlendioxyd diese „indifferente" Salzlösung als ein binäres Gemenge betrachten. (Aus diesem Grunde wurden Versuche auch mit binären Flüssigkeitsgemengen angestellt.) Hat man anderseits eine Lösung von einem Carbonat, Phosphat oder Borat mit Kohlendioxyd gesättigt, so ist es mit grössern Schwierigkeiten verbunden, das Kohlendioxyd aus denselben ganz zu entfernen. Diese Lösungen absorbieren mehr Kohlendioxyd als das Wasser, und die absorbierte Gasmenge ist der Salzmenge proportional. Man sagt hier, das Kohlendioxyd wird von dem Salze „chemisch" gebunden. Man kann darum alle Salze in zwei Gruppen teilen: solche, welche sich gegen Kohlendioxyd indifferent verhalten, und solche, welche Kohlendioxyd chemisch binden. Von den erstern wurden folgende auf ihr Verhalten gegen Kohlendioxyd untersucht: KCl, KBr, KJ, KNO_3, K_2SO_4, $NaCl$, $LiCl$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 und $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Rohrzucker). Als binäre Flüssigkeitsgemenge nahm ich: Wasser und Schwefelsäure, Essigsäure und Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff und Äthylenchlorid. Von den Salzen, welche das Kohlendioxyd chemisch binden, wurden folgende untersucht: Borax ($Na_2B_4O_7$) Natriummetaborat ($NaBO_2$), Ammoniumtriborat (NH_4HBO_4), Na_3PO_4 und $Na_4P_2O_7$. Die bisherigen Untersuchungen über die Absorptionsfähigkeit von Gasen durch Flüssigkeiten wurden nach folgenden zwei Methoden ausgeführt. Nach der einen Methode misst man den Druck der zurückgebliebenen Gasmenge. Auf diese Weise hat Setschenow[1]) seine interessanten Untersuchungen über die Absorption des Kohlendioxyds angestellt. Nach der zweiten Methode misst man das Volumen des zurückgebliebenen Gases. Diese ist von Ostwald[2]) und andern angewendet worden. Die letztere Methode habe ich zur Untersuchung der binären Flüssigkeitsgemenge verwendet. Zur Untersuchung der Salzlösungen wurde diejenige Methode angewendet, welche Herr Dr. Raikov (loc. cit.) bei seinen Untersuchungen benutzt hat. Um den Grad der Empfindlichkeit der Methode festzustellen, habe ich einige quantitative Versuche angestellt, welche hier Erwähnung finden sollen. Raikov wog, unter bestimmten Verhältnissen, die Salzlösung vor und nach der Sättigung mit CO_2, und die Differenz ergab ihm das Gewicht der total aufgenommenen Gasmenge. Da das Kohlendioxyd ein schweres Gas ist, und dasselbe von wässerigen Salz-

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 117 (1889).
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 615.

lösungen in verhältnismässig grosser Menge aufgenommen wird, so liess sich erwarten, dass eine solche „Gewichtsmethode" recht empfindlich sein wird, was sich in der Tat durch die speziell angestellten Versuche bestätigt hat.

Bei der Anwendung dieser Methode ist es eine Hauptbedingung, dass das Kohlendioxydgas beim Durchgang durch die zu untersuchende Salzlösung seinen Feuchtigkeitsgrad nicht ändert. Diese Bedingung wird erfüllt, indem man das Gas, ehe man es durch die Versuchsflasche leitet, durch mehrere Waschflaschen mit derselben Lösung gehen lässt. So z. B. wurde ein Kontrollversuch in nachfolgender Weise ausgeführt: das Kohlendioxydgas, welches einem Kippschen Apparate entströmte, wurde nacheinander durch eine Flasche mit $KHCO_3$-Lösung, darauf durch sechs U-Rohre geleitet. Das letzte U-Rohr wurde nach jeder $2^1/_2$stündigen Versuchsdauer gewogen. Ursprünglich wog das Rohr 41·2390 g, darauf mit CO_2 nach jedem $2^1/_2$stündigen Durchleiten von CO_2 41·2548, 41·2548, 41·2544 und 41·2541 g. Aus diesen Versuchen folgt, dass, nachdem das Wasser einmal mit CO_2 gesättigt war, das Gewicht des Untersuchungsrohrs bei weiterm Durchleiten von CO_2 konstant bleibt.

Ein zweiter Versuch wurde in derselben Weise mit einer normalen Natriumphosphatlösung gemacht, indem die Waschflaschen anstatt mit Wasser, mit derselben Phosphatlösung beschickt waren. Nachdem das Kohlendioxyd während vier Stunden durch die Lösung geleitet wurde, wog ich alle sechs Rohre, von welchen jedes je 15 ccm von der Lösung enthielt. Nachher wurde das Kohlendioxyd abermals vier Stunden durch dieselbe Lösung geleitet. Die sechs Rohre hatten der Reihe nach im ganzen um folgende Gewichtsmengen zugenommen: 0·0051, 0·0051, 0·0022, 0·0002, 0·0000, 0·0001 g. Daraus ersieht man, dass für die Regulierung der Feuchtigkeit drei U-Rohre völlig ausreichen. Zur Sicherheit habe ich bei nachfolgenden Versuchen als Waschflaschen stets fünf U-Rohre verwendet, und es kam oft vor, dass, wenn die Temperatur des Zimmers unverändert blieb, auch nach zehnstündigem Durchlassen des Kohlendioxyds die einmal gesättigte Lösung ihr Gewicht beibehalten hat. Zu den nachfolgenden Versuchen benutzte ich speziell Flaschen (Fig. 1), deren Volumen bis zu der Marke genau 75 ccm ausmachte. Bei jedem Versuche wurden je drei solcher Flaschen nacheinander verbunden, und da unter den gegebenen Verhältnissen keine „Wanderung" des Lösungswassers stattfand, so wurde jede als selbständiger Versuch betrachtet, wodurch eine schärfere Kontrolle ermöglicht wurde. Die Flaschen samt Lösung wurden vorher

abgewogen. Um die Entweichung des Kohlendioxyds zu vermeiden, wurden dieselben durch Drehen des Glashahns geschlossen. Das Kohlendioxyd, welches über der Marke „*n*" enthalten ist, wird von dem Gewichte abgezogen. Die Korrektion dieser Menge von Kohlendioxyd bekommt man, wenn man das Volumen der Flasche über „*n*" misst und es mit der Differenz zwischen dem spezifischen Gewichte des Kohlendioxyds und jenem der Luft multipliziert. Nun ist die absorbierte Gasmenge von dem Druck und der Temperatur abhängig.

Fig. 1.

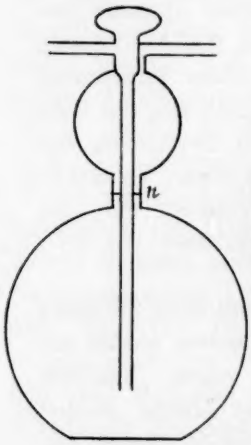


Fig. 2

Um vergleichende Resultate zu bekommen, welche vom Drucke und von der Temperatur unabhängig sind, ist es am bequemsten, wenn man drei Ketten von Röhren (Fig. 2) mit den Kippschen Apparat verbindet und das Kohlendioxyd hierauf durch die Flaschen der drei Ketten durchströmen lässt. So hatte ich gleichzeitig Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid untersucht. Auf ähnliche Weise wurden die Chloride des Kaliums, Natriums und Lithiums und die Sulfate des Kupfers, Zinks und Magnesiums untersucht.

Um der Temperaturänderung während der Versuche auszuweichen, wäre am vollkommensten die Verwendung von Thermostaten gewesen; dieses war jedoch nicht möglich, da die Versuche einen grossen Raum beanspruchen; deshalb wurden die Versuche in einem nördlich gelegenen Zimmer ausgeführt, welches durch viele Tage die Temperatur $+15{\cdot}5^{\circ}$ behielt. Um die Resultate zu korrigieren, welche bei $1-2^{\circ}$ höherer Temperatur erhalten wurden, machte ich Versuche mit Wasser bei 14, 15·5 und 17° und habe durch Interpolation die Korrektionen

berechnet. Keine derselben war grösser als 0·01 g. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Die Salze, von Merck in Darmstadt bezogen, wurden vorher untersucht, ob sie frei von Carbonaten waren. Es wurde die nötige Salzmenge abgewogen und die entsprechenden Normallösungen bereitet. Mit der Lösung wurden alle Flaschen (resp. U-Röhren) der Kette gefüllt. Die mit der Lösung gefüllten Gefässe wurden gewogen und das Gewicht derselben bis auf die Genauigkeit von $^1/_{10}$ mg festgestellt. Das Kohlendioxyd, welches durch die Kette zog, betrug in einer Stunde weniger als ein Liter. Nach zweistündigem Durchlassen des Gases wurden die Flaschen von neuem gewogen. Darauf wurde der Strom noch 2—3 Stunden lang durchgelassen. Im allgemeinen nahmen die Lösungen während der folgenden 2—3 Stunden noch 2—3 mg zu; es folgt daraus, dass die Sättigung schon in den ersten 2—3 Stunden vollendet war. Um das Ende der Sättigung festzustellen, wurden die Versuchsflaschen mehrere Male gewogen.

I. Lösungen, welche weniger CO_2 absorbieren als reines Wasser.

Da die sehr verdünnten Lösungen fast soviel CO_2 absorbieren wie reines Wasser, so wurden zur Untersuchung stets Normallösungen der betreffenden Salze genommen. Konzentriertere Lösungen sind für viele Salze nicht herstellbar. Durch die bisherigen Untersuchungen war es bekannt[1]), dass die wässerigen Lösungen von Sulfaten, Chloriden, Bromiden und Jodiden der Alkalimetalle weniger CO_2 absorbieren, als reines Wasser selbst. Demnach hielt ich es für angemessen, die Untersuchungen mit diesen Salzen auch nach dieser Methode zu wiederholen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind unter I und II die CO_2-Mengen in Grammen angegeben, welche von 75 ccm Salzlösung bei 15·5° und 720 mm Druck absorbiert worden sind.

Tabelle 1.

	I	II	Mittel
H_2O	0·1378	0·1386	0·1382
$^1/_1$-norm. KBr	0·1279	0·1281	0·1280
„ KNO_3	0·1232	0·1230	0·1231
„ KCl	0·1220	0·1206	0·1213
„ KJ	0·1217	0·1187	0·1204

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, dass bei gleichem Kation das Anion einen starken Einfluss auf die Absorption des Kohlendioxyds ausübt.

[1]) Setschenow, loc. cit.

Chloride der monovalenten Metalle.

Tabelle 2.

	I	II	Mittel
H_2O	0·1374	0·1379	0·1380
$^1/_1$-norm. KCl	0·1220	0·1206	0·1213
„ $LiCl$	0·1089	0·1086	0·1087
„ $NaCl$	0·1054	0·1046	0·1050

Sulfate.

Tabelle 3.

	I	II	Mittel
H_2O	—	—	0·1381
$^1/_1$-norm. H_2SO_4	0·1175	0·1182	0·1179
„ $(NH_4)_2SO_4$	0·1095	0·1091	0·1093
„ K_2SO_4	0·1001	0·1002	0·1002
„ $MgSO_4$	0·1020	0·1019	0·1020

Tabelle 4.

	I	II	Mittel
H_2O	—	—	0·1381
$^2/_1$-norm. H_2SO_4	0·1123	0·1134	0·1129
„ $CuSO_4$	0·0750	0·0752	0·0751
„ $ZnSO_4$	0·0723	0·0717	0·0720
„ $MgSO_4$	0·0656	0·0667	0·0662

Aus den letzten Tabellen ist ersichtlich, dass bei gleichem Kation das Anion auch einen gewissen Einfluss auf die Absorption des Kohlendioxyds ausübt.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Lösungen der obigen Salze nach der absorbierten Menge des Kohlendioxyds geordnet. Wenn man diese Reihe mit den Resultaten der Untersuchungen von Rothmund[1]) und Setschenow[2]) über die Absorption von Kohlendioxyd, Wasserstoff usw. vergleicht, so sieht man, dass meine Resultate im allgemeinen mit denen dieser Forscher übereinstimmen. Die Menge des absorbierten CO_2 vermindert sich von den Nitraten zu den Chloriden und Sulfaten.

Die von den genannten Forschern konstatierte anomale Stellung des Natriumchlorids habe ich auch bestätigt gefunden. Die Reihenfolge der einzelnen Sulfate ist dieselbe wie bei jenen Forschern.

---

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 117 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 410 (1900).

Tabelle 5.

	Mittel
H_2O	0·1381
$^1/_1$-norm. KBr	0·1280
„ KNO_3	0·1231
„ KCl	0·1213
(„ H_2SO_4)	0·1179
„ $(NH_4)_2SO_4$	0·1093
„ $LiCl$	0·1087
„ $NaCl$	0·1050
„ $MgSO_4$	0·1020
„ K_2SO_4	0·1002
(„ Zucker)	0·0920

Alaune.

Das Absorptionsvermögen der Alaunlösungen war noch nicht bekannt. Die Untersuchung habe ich vorgenommen, indem ich von der Ansicht ausging, dass die 24 Moleküle Kristallwasser von dem Salze auch in der Lösung in Beschlag genommen würden. Derselben Meinung war auch Rothmund (loc. cit.). Seine Anschauung will er darin bestätigt sehen, dass die Gasabsorption der Chloride, welche kein Kristallwasser enthalten, am stärksten ist, während die Sulfate und Carbonate, welche am meisten zur Bildung von „Hydraten" geneigt sind, weniger Gas absorbieren.

Tabelle 6.

	Mittel
$^1/_1$-norm. $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$	0·1054
„ $(NH_4)_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 24\,H_2O$	0·0991
„ K_2SO_4	0·1002
„ $(NH_4)_2SO_4$	0·1093

Aus der Tabelle 6 folgt, dass die Alaunlösungen ebensoviel Kohlenstoffdioxyd absorbieren wie die einfachen Sulfate, welche viel weniger Kristallwasser enthalten. Diese Tatsache stimmt nicht mit der Ansicht Rothmunds überein.

Saure Salze.

Von den sauren Salzen wurden folgende untersucht: $KHSO_3$, $KHSO_4$, $KH_2As_3O_4$, KH_2PO_4, $K_2HAs_3O_4$, K_2HPO_4. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt (S. 328).

Da die Lösungen nicht von derselben Konzentration sind, lassen sich die erhaltenen Resultate nur paarweise unter sich vergleichen. Aus der Tabelle folgt, dass alle untersuchten Salze, mit Ausnahme des Dikaliumphosphats, weniger CO_2 absorbieren, als das reine Wasser. Die

Tabelle 7.

	I	II	Mittel
H_2O	—	—	0·1381
$^2/_5$-norm. $KHSO_3$	0·1017	0·1022	0·1020
(„ K_2SO_4)	0·1140	—	0·1140
$^2/_1$-norm. $KHSO_4$	0·0999	0·1001	0·1000
(„ $MgSO_4$)	0·0656	0·0667	0·0662
$^1/_1$-norm. $KH_2As_2O_4$	0·0808	0·0815	0·0812
„ KH_2PO_4	0·0852	0·0867	0·0860
$^1/_2$-norm. $K_2HAs_2O_4$	0·1111	0·1108	0·1110
„ K_2HPO_4	0·4989	0·4813	0·4900(?)

Ursache der Ausnahme des K_2HPO_4 von den übrigen Salzen liegt, wie ich nachträglich gefunden habe, darin, dass dies Salz Kaliumpyrophosphat enthielt, welches, wie wir weiter sehen werden, CO_2 chemisch zu binden imstande ist.

Versuche mit Lösungen verschiedener Konzentration.

Um den Einfluss der Konzentration einer Lösung auf ihr Absorptionsvermögen gegenüber CO_2 zu ermitteln, wurde das Magnesiumsulfat gewählt, welches bekanntlich in Wasser sehr leicht löslich ist. Von denselben wurden Lösungen folgender Konzentration hergestellt: $^1/_2$, $^1/_1$, $^2/_1$ und $^4/_1$-norm. Zum Vergleich wurden auch Zucker- und Schwefelsäurelösungen von ähnlichen Konzentrationen untersucht. Die Resultate sind aus den nachstehenden drei Tabellen ersichtlich.

In den zweiten Kolonnen der Tabellen 8—10 sind die Mengen des Kohlendioxyds gezeigt, welche von 75 ccm Lösung aufgenommen wurden. In den dritten Kolonnen sind die Differenzen zwischen der Menge des Kohlendioxyds, welche 75 ccm Wasser, und jener, welche in derselben Menge der entsprechenden Salzlösung absorbiert worden ist, angegeben.

Ferner ist aus diesen Tabellen ersichtlich, dass mit steigender Konzentration die Menge des aufgelösten CO_2 sich vermindert, jedoch bleibt der Koeffizient $\frac{p-p_1}{n}$ nicht konstant, sondern er wird kleiner. Daraus folgt, dass die Erniedrigung der Absorption nicht der Konzentration proportional ist. Diese Tatsache sieht man deutlich aus Fig. 3. Für die Abhängigkeit der Absorption des Kohlenstoffdioxyds von der Konzentration der Salzlösung hat Setschenow auf Grund seiner Untersuchungen folgende Formel aufgestellt: $l = l_0 e^{-Kn}$, wo l_0 das in Wasser absorbierte Kohlendioxyd bedeutet, l jenes der Lösung, und K eine

Tabelle 8.

	Mittel	$p - p_1$	$\frac{p - p_1}{n}$
H_2O	0·1381 = p	—	—
$^1/_2$-norm. $MgSO_4$	0·1209 = p_1	0·0172	0·0344
$^1/_1$- „ „	0·1047 = p_1	0·0334	0·0334
$^2/_1$- „ „	0·0656 = p_1	0·0725	0·0362
$^4/_1$- „ „	0·0527 = p_1	0·0854	0·0213

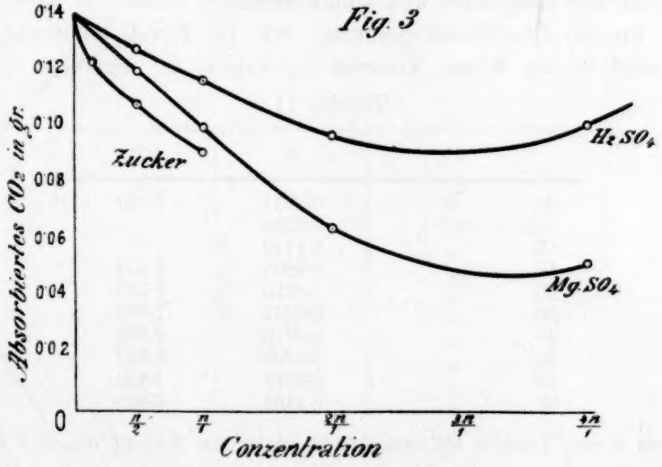
Tabelle 9.

	Mittel	$p - p_1$	$\frac{p - p_1}{n}$
H_2O	0·1381 = p	—	—
$^1/_2$-norm. H_2SO_4	0·1273 = p_1	0·0108	0·0216
$^1/_1$- „ „	0·1179 = p_1	0·0202	0·0202
$^2/_1$- „ „	0·1092 = p_1	0·0289	0·0142
$^4/_1$- „ „	0·1003 = p_1	0·0378	0·0094

Tabelle 10.

	Mittel	$p - p_1$	$\frac{p - p_1}{n}$
H_2O	0·1381 = p	—	—
$^1/_{10}$-norm. Zucker	0·1225 = p_1	0·0156	0·1560
$^1/_2$- „ „	0·1089 = p_1	0·0292	0·0584
$^1/_1$- „ „	0·0931 = p_1	0·0450	0·0112

Fig. 3



Konstante ist. Dies ist die Gleichung einer exponentialen Kurve, welche, bei $n = \infty$, sich mit der Abszisse berühren muss. Dies bedeutet, dass das wasserfreie Salz, in flüssigem Zustande gedacht, kein

Kohlendioxyd absorbiert. Diese Folgerung kann nicht experimentell geprüft werden; wenn man jedoch in Betracht zieht, dass der Koeffizient K stark fällt, und die Kurve für das Magnesiumsulfat ziemlich parallel mit der der Schwefelsäure verläuft, welche bei höherer Konzentration aufsteigt, so muss man daraus schliessen, dass auch unendlich konzentrierte Salzlösungen, wie jede Flüssigkeit, gewisse Mengen Kohlendioxyd aufnehmen werden. Dies vorausgesetzt, kann man die Salzlösungen als binäre Gemenge zweier Flüssigkeiten betrachten. Man kann daher die Absorption des Kohlendioxyds in wässerigen Salzlösungen mit jener in binären Flüssigkeitsgemischen vergleichen. Aus diesem Grunde war es von Interesse, die Absorption des Kohlendioxyds auch in binären Gemengen zu verfolgen.

Auflösung des Kohlendioxyds in binären Flüssigkeitsgemengen.

Zu diesem Zwecke wurden einige Mischungen von Wasser und Schwefelsäure bereitet und die absorbierte Kohlendioxydmenge nach der Gewichtsmethode ermittelt. Für die andern Flüssigkeitsgemenge, welche aus leichtflüchtigen Flüssigkeiten bestanden, konnte die Gewichtsmethode nicht verwendet werden; ich musste deshalb die Ostwaldsche Volumenmethode in Anwendung bringen. Da die Oberflächenspannung eine grössere Einwirkung auf die absorbierte Gasmenge ausübt, wie dies von F. Skirrow[1]) für die Absorption des Kohlenoxyds in Gemischen aus Essigsäure und Toluol bewiesen wurde, so habe ich die Zahlen für die Oberflächenspannung, wie sie von Whatmough[2]) gegeben sind, in der dritten Kolonne der Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11.

	p	f
H_2O	0·1381	7·557
2·5 % H_2SO_4	0·1282	—
5 „	0·1179	—
10 „	0·0833	7·614
20 „	0·0755	7·723
30 „	0·0751	7·863
40 „	0·0713	7·988
45 „	0·0725	8·062
70 „	0·0918	7·846
90 „	0·1433	6·858

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Absorption des Kohlendioxyds im Vergleich mit der Oberflächenspannung der Gemenge im entgegengesetzten Sinne variiert. In Fig. 4 und 5 sind die er-

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 139 (1902). [2]) Diese Zeitschr. **39**, 164 (1901).

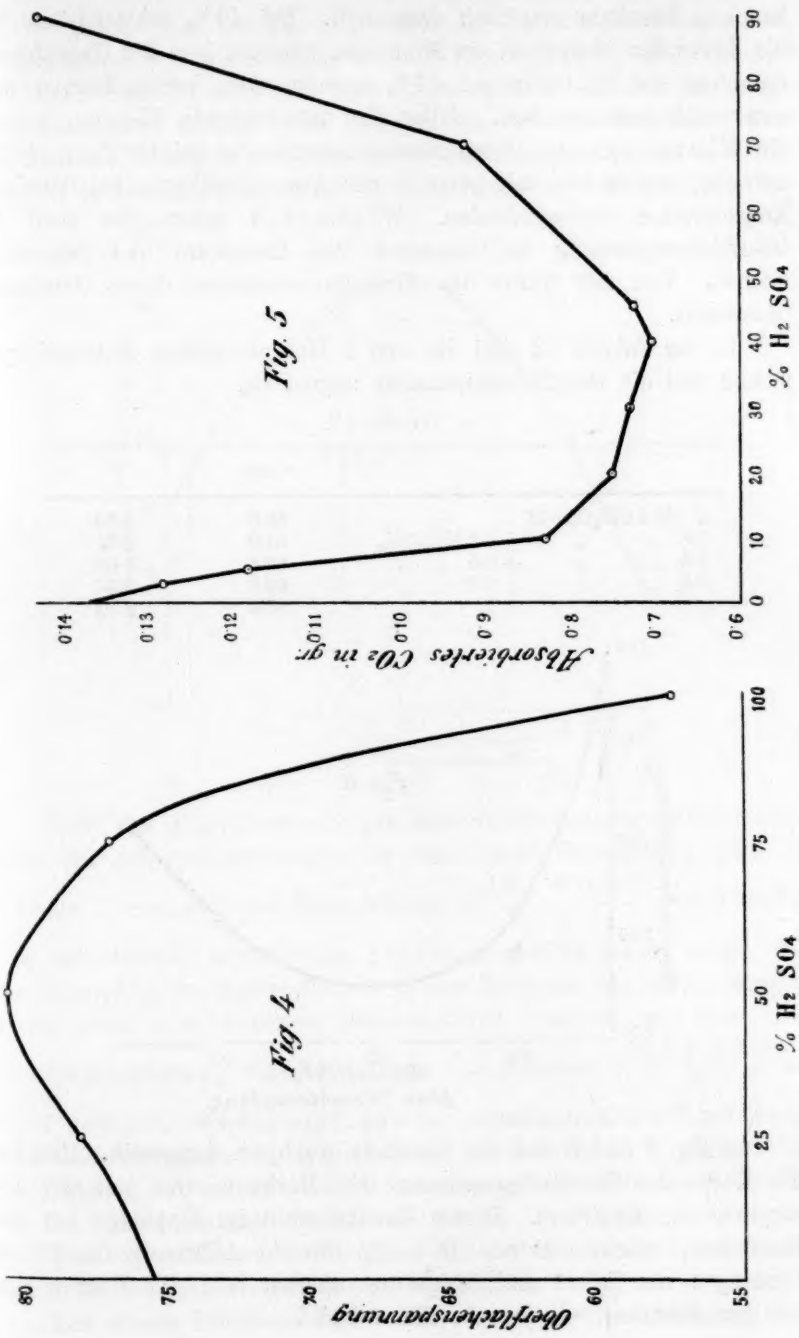

Absorbiertes CO2 in gr
0·14
0·13
0·12
0·11
0·10
0·9
0·8
0·7
0·6
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
% H2 SO4

Fig. 5

Oberflächenspannung
80
75
70
65
60
55
25
50
75
100
% H2 SO4

Fig. 4

haltenen Resultate graphisch dargestellt. Bei 40 % Schwefelsäure hat die Kurve der Absorption ein Minimum, während jene der Oberflächenspannung ein Maximum bei 46 % erreicht. Die beiden Kurven sind unter sich fast identisch. Selbst die unbedeutende Biegung, welche die Whatmoughsche Oberflächenspannungskurve bei 10%iger H_2SO_4 aufweist, wurde von mir auch in der Absorptionskurve bei derselben Konzentration wiedergefunden. Whatmough untersuchte auch die Oberflächenspannung an Gemengen von Essigsäure und Tetrachlormethan. Von mir wurde das Absorptionsvermögen dieses Gemisches untersucht.

In der Tabelle 12 sind die von 1 Mol. absorbierte Kohlendioxydmenge und die Oberflächenspannung angegeben.

Tabelle 12.

	v ccm	f
1 Mol CH_3COOH	58·8	2·80
0·8 „ „ + 0·2 Mol CCl_4	61·0	2·67
0·5 „ „ + 0·5 „ „	62·4	2·63
0·8 „ „ + 0·2 „ „	60·2	2·64
1 „ „	57·6	2·70

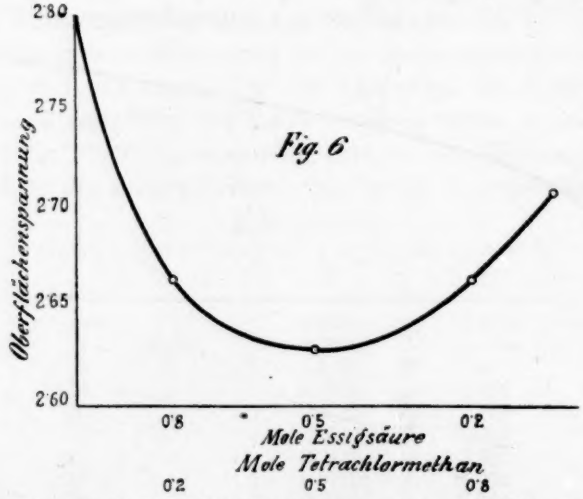
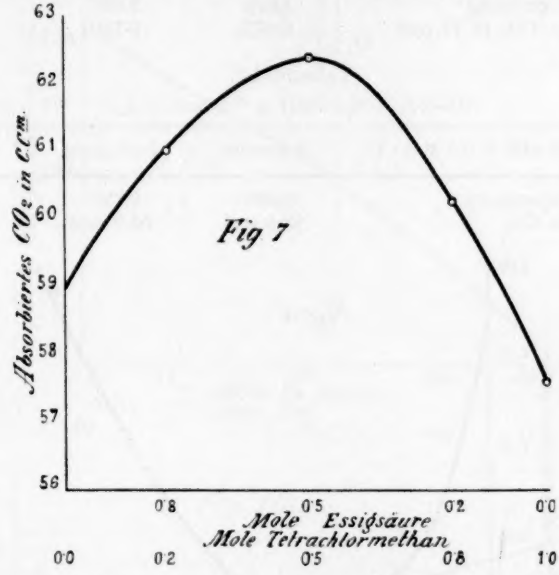


Fig. 6

In Fig. 6 und 7 sind die Resultate graphisch dargestellt. Hier hat die Kurve der Oberflächenspannung ein Minimum und jene der Absorption ein Maximum. Dieses Resultat steht im Einklange mit den Resultaten, welche Skirrow (loc. cit.) für die Auflösung des CO in Gemengen von Toluol und Essigsäure erhalten hat. Die Kurven sind bei ihm dieselben, wie jene in Fig. 6 und 7.

Vergleicht man die Kurven, welche ich für die Mischungen von Schwefelsäure und Wasser erhalten habe (Fig. 4 und 5), mit jenen für CCl_4 und CH_3COOH (Fig. 6 und 7), so fällt es sogleich ins Auge, dass die letztern einfach durch Umlegen aus den erstern erhalten werden können; es folgt daraus, dass die Oberflächenspannung mit der Absorption in beiden Fällen durch dieselbe Funktion verknüpft ist.



Wenn das Absorptionsvermögen eines Gemisches ein arithmetisches Mittel der Absorptionsvermögen der vermischten Flüssigkeiten wäre, so müssten 75 ccm 45%iger Schwefelsäure $\frac{0{\cdot}1381 + 0{\cdot}1433}{2} = 0{\cdot}1407$ g CO_2 absorbieren, während das Experiment 0·0725 ergab: es ist also die Absorption des Kohlendioxyds in der Mischung um 51% geringer. Wenn man von derselben Voraussetzung ausgeht, so muss die Oberflächenspannung für die 45%ige Schwefelsäure $\frac{7{\cdot}557 + 6{\cdot}858}{2} =$ 7·207 betragen, Whatmough aber hat experimentell 8·052 gefunden; die Oberflächenspannung der Mischung ist also um 12% grösser. In den Tabellen 13 und 14 sind die berechneten und gefundenen Zahlen für die Kohlendioxydabsorption und für die Oberflächenspannung der 45%igen Schwefelsäure, sowie jener für ein Gemisch 0·5 mol. Essigsäure und 0·5 mol. Tetrachlormethan angeführt.

Aus diesen Tabellen ersieht man, dass eine Verminderung, resp.

Vergrösserung der Oberflächenspannung eine grössere Veränderung in der Absorption des CO_2 im entgegengesetzten Sinne entspricht.

Tabelle 13.

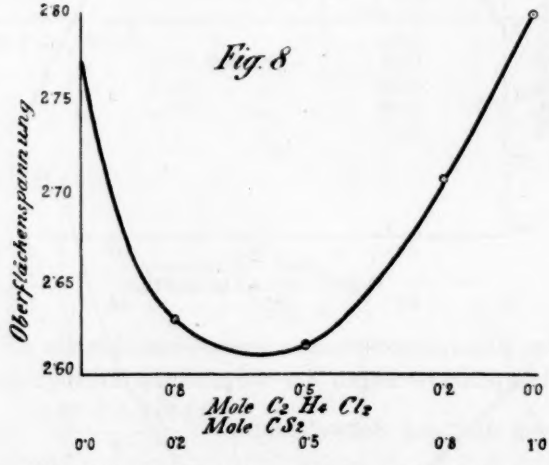
45% H_2SO_4.

45% H_2SO_4	Gefunden	Berechnet	%
Oberflächenspannung	8·062	7·207	+ 12 %
Absorbiertes CO_2 in 75 ccm	0·0725	0·1407	— 51

Tabelle 14.

0·5-mol. CH_3COOH + 0·5-mol. CCl_4.

0·5 Mol CH_3COOH + 0·5 Mol CCl_4	Gefunden	Berechnet	%
Oberflächenspannung	2·626	2·757	— 4·8 %
Absorbiertes CO_2	62·4 ccm	58·2 ccm	+ 7·4



Bei der Herstellung der obigen binären Gemische wurden solche Flüssigkeiten genommen, welche fast gleiches Absorptionsvermögen gegenüber CO_2 besitzen. Aus diesem Grunde war es von Interesse, auch solche Gemenge zu untersuchen, welche aus Flüssigkeiten zusammengestellt waren, die ungleiches Absorptionsvermögen besitzen. Als solche wurden gewählt: Äthylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$) und Schwefelkohlenstoff. Die erstere Flüssigkeit absorbiert zehnmal mehr Kohlendioxyd als die zweite. Die erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle 15 angegeben und in Fig. 8 und 9 graphisch dargestellt.

Die Kurve für die Oberflächenspannung hat ein ausgeprägtes Minimum, während die für die Absorption des Kohlenstoffdioxyds Neigung zu einem Maximum aufweist. Das Gemenge von Schwefelkohlenstoff

Tabelle 15.

	v ccm	t
1·0 Mol $C_2H_4Cl_2$	209·7	3·25
0·8 „ „ + 0·2 Mol CS_2	173·4	3·15
0·5 „ „ + 0·5 „ „	140·0	3·06
0·2 „ „ + 0·8 „ „	71·9	3·08
1·0 „ „	19·9	3·22

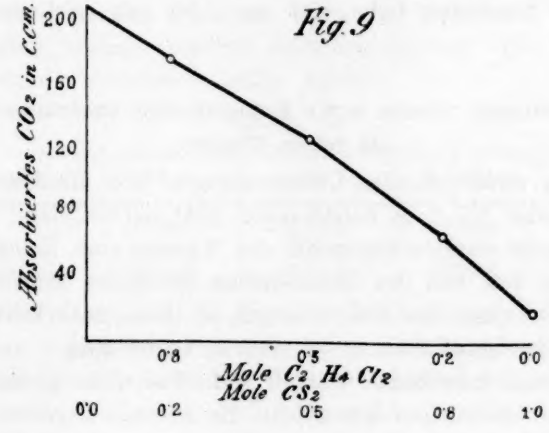


Fig. 9

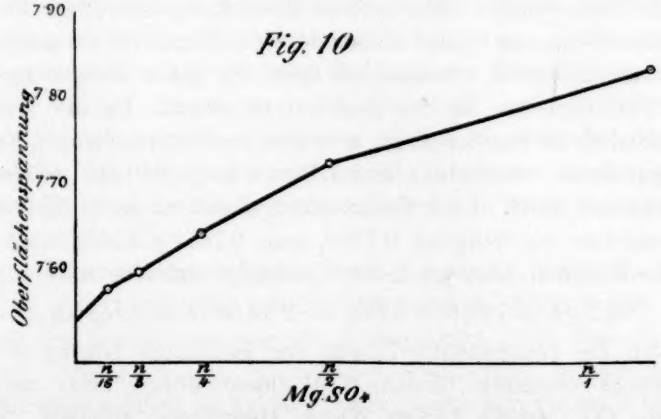


Fig. 10

und Äthylenchlorid entspricht am besten, seinem Verhalten nach, den Magnesiumsulfatlösungen. Beim letzten System habe ich Wasser, welches viel, und ein Salz, welches verhältnismässig wenig Kohlenstoffdioxyd absorbiert. Die Kurven der Absorption des Kohlendioxyds in dem letzten binären Gemenge sind jener von Magnesiumsulfatlösungen ähnlich. Beide Kurven sind steil und gegen die Abseite geneigt. Whatmough hat in seiner Arbeit keine Kurve für die Oberflächenspannung

der Magnesiumsulfatlösungen konstruiert. Wenn man aber nach seiner Angabe die Kurve zeichnet (Fig. 10), so zeigt dieselbe eine Neigung zu einem Maximum. Demgemäss sollte die Absorptionskurve ein Minimum zeigen, was sich auch experimentell bestätigt hat (Fig. 3).

Durch weitere Untersuchungen werde ich zu entscheiden versuchen, ob die Abhängigkeit zwischen der Oberflächenspannung und des Absorptionsvermögens, welche ich für die binären Gemische aus zwei Flüssigkeiten konstatiert habe, sich auch bei den Salzlösungen bestätigen wird.

Lösungen, welche mehr Kohlendioxyd absorbieren als reines Wasser.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen über die Absorption von CO_2, SO_2[1]) und NH_3[2]) in Salzlösungen geht hervor, dass, wenn eine Salzlösung mehr Gas absorbiert als das Wasser, eine Komplexbildung zwischen dem Gas und den Bestandteilen des Salzes stattfinden muss. Die starke Absorption des Kohlendioxyds in Lösungen erklärt man z. B. durch Annahme einer Bildung von sauren Carbonaten.

Der Borax kristallisiert mit 10 Mol. Wasser in grossen, an der Luft ziemlich beständigen Kristallen. Es ist eine bekannte Tatsache, dass das Kohlendioxyd bei seiner Einwirkung auf Boraxlösungen Natriumbicarbonat zu bilden imstande ist. Doch ist es noch nicht mit voller Bestimmtheit erwiesen, ob dabei die ganze Boraxmenge oder nur ein Teil derselben an der Reaktion teilnimmt. Da der Borax in Wasser ziemlich schwer löslich ist, so wurde zur Untersuchung $^1/_4$ Normallösung genommen, welche aus einem Borax hergestellt ist, welchen ich selbst calciniert hatte. Zwei Untersuchungsflaschen, die je 75 ccm enthielten, nahmen zur Sättigung 0·7689, resp. 0·7671 g Kohlendioxyd auf. Wenn die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen wäre:

$$Na_2B_4O_7 + 7\,H_2O + 2\,CO_2 = 2\,NaHCO_3 + 4\,H_3BO_3,$$

so müssten die genommenen 75 ccm der genannten Lösung 0·8194 g Kohlendioxyd chemisch binden. Zu dieser Menge muss man die Menge des CO_2, welche 75 ccm Wasser absorbieren, zusetzen. Die in demselben vorhandenen neutralen Moleküle werden die Absorptionsfähigkeit des Wassers ändern, doch da die Lösung ziemlich verdünnt ist, wird diese Änderung keinen so grossen Einfluss auf die vom Wasser absorbierte Kohlendioxydmenge haben. Da 75 ccm Wasser 0·1386 g

[1]) Fox, Diese Zeitschr. **41**, 465 (1902).
[2]) Abegg und Riesenfeld, Diese Zeitschr. **40**, 84 (1902).

CO_2 absorbieren, so muss das von 75 ccm Boraxlösung aufgenommene CO_2 0·8194 + 0·1386 = 0·9580 g sein.

Die Differenz zwischen der theoretisch gefundenen Menge und jener durch die Versuche erhaltenen Resultate ist 0·1891 und 0·1908 g. Daraus folgt, dass die Reaktion nach der obigen Gleichung nicht vollständig verlaufen ist, sondern es ist ein Gleichgewicht zwischen Borsäure und Kohlensäure eingetreten. Zur grössern Sicherheit wiederholte ich die Versuche auch mit alten und mit frisch gewonnenen Boraxkristallen, welche dieselben Resultate ergaben. Die folgende Tabelle 16 gibt die erhaltenen Zahlen wieder.

Tabelle 16.

$^1/_4$-norm. Lösung	I	II	Berechnet	d %
Calciniert	0·7689	0·7671	0·9464	— 18·8
Alte Kristalle	0·8264	0·8244	0·9464	— 12·7
Neue Kristalle	0·8512	0·8511	0·9464	— 10·0

Wie man sieht, sind die Resultate für eine und dieselbe Boraxprobe in den beiden Versuchsreihen unter sich fast identisch, während die Resultate für jede besondere Boraxprobe unter sich nicht übereinstimmen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Ursache dieser bedeutenden Abweichung in der Verschiedenheit der zur Herstellung der Lösungen verwendeten Boraxsorten zu suchen. Die von mir gefundenen Resultate stehen mit jenen von Raikov und Setschenow im Einklange. Ersterer findet, dass die Carbonate so viel Kohlendioxyd binden, bis sie in saure Carbonate übergehen, während der zweite konstatierte, dass die Borate weniger CO_2 aufnehmen als die Carbonate, woraus folgt, dass die Borate nicht vollständig in saure Carbonate übergehen.

Aus theoretischen Gründen lässt sich sagen, dass die Reaktion zwischen Borax und CO_2 vollständiger vor sich gehen würde, je verdünnter die Boraxlösung wäre und umgekehrt. Um dies zu prüfen, habe ich Versuche mit $^1/_{10}$, $^1/_8$ und $^1/_4$-Normallösungen mit konzentrierter und mit einer solchen, in welcher überschüssige Boraxkristalle vorhanden waren, angestellt. Bei den Versuchen mit den überschüssigen Boraxkristallen musste CO_2 während 14 Tage durch die Lösung gehen, bis einerseits nach und nach alle Boraxkristalle in Lösung gingen, und anderseits die Absorption des Kohlendioxyds beendet wurde[1]). In Tabelle 17 sind die gewonnenen Resultate enthalten.

[1]) Zur Kontrolle wurde das CO_2 auch nach der Vertreibungsmethode bestimmt.

Tabelle 17.

Lösung	Absorbierte CO_2-Menge	Berechnete CO_2-Menge	Differenz	d %
$^1/_{40}$-norm.	0·2205	0·2212	0·0007	0·31
$^1/_{2}$-norm.	0·5317	0·5467	0·0151	2·7
$^1/_{4}$-norm.	0·8511	0·9580	0·1069	11·0
Gesättigt	1·8285	2·4101	0·5816	24·7
Mit Kristallen	2·2240	3·7120	1·4880	40·1

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass, je konzentrierter die Boraxlösung ist, desto unvollständiger die Reaktion zwischen Borax und CO_2 stattgefunden hat.

Natriummetaborat.

Das fertig gekaufte calcinierte Natriummetaborat habe ich noch 20 Minuten geglüht und darauf $^1/_4$-Normallösung hergestellt. Zwei Flaschen, welche je 75 ccm enthielten, absorbierten 0·8124 und 0·8120 g Kohlendioxyd, während zur vollständigen Zersetzung der genommenen Mengen Metaborat und zur Sättigung des Wassers 0·9464 g CO_2 erforderlich sind. Somit ist auch hier, wie beim Borax, die Reaktion nicht vollständig.

Ammoniumtriborat, $(NH_4HB_2O_4)_2 + 3H_2O$.

Die mit diesen Salze angestellten Versuche stimmen im ganzen mit denjenigen überein, welche für Borax erhalten wurden, wie aus Tabelle 18 ersichtlich ist.

Tabelle 18.

Lösung	I	II	Berechnet	d %
$^1/_4$-norm. $Na_4B_4O_7$	0·8512	0·8511	0·9580	11
„ $NaBO_2$	0·8124	0·8120	0·9580	15
„ $NH_4HB_2O_4$	0·7672	0·7667	0·9580	18

Phosphate.

Über die Fähigkeit der Phosphate, CO_2 zu absorbieren, sind die Angaben in der Literatur unter sich nicht ganz übereinstimmend. So geht z. B. nach Schmidt[1]) das Trinatriumphosphat durch die Einwirkung überschüssiger Menge CO_2 über Dinatriumphosphat schliesslich in Mononatriumphosphat über: $Na_3PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4 \rightarrow NaH_2PO_4$. Dieselbe Angabe findet sich auch in der Roscoe-Classenschen Chemie[2]), während Setschenow dagegen gefunden hat, dass das Trinatriumphos-

[1]) Ausführliches Lehrbuch der pharmazeut. Chemie (2. Aufl.) 542—543.
[2]) Roscoe und A. Classen, Lehrbuch der anorg. Chemie (3. Aufl.) 100.

phat weniger CO_2 absorbiert als das Na_2CO_3 selbst, woraus folgt, dass dasselbe unter der Einwirkung von CO_2 nur zum Teil in Dinatriumphosphat übergeht. Über das Verhalten von Meta- und Pyrophosphaten gegen CO_2 sind keine Angaben in den Lehrbüchern. Aus diesem Grunde war es interessant, das Verhalten der Alkaliphosphate gegen CO_2 nach der hier angewendeten Methode zu untersuchen.

Trinatriumphosphat ($Na_3PO_4 + 12H_2O$).

Das Salz war von Merck bezogen und erwies sich als ganz rein. Es wurde zur Untersuchung eine Normallösung des Salzes benutzt. Die drei Versuchsflaschen mit je 75 ccm Lösung absorbierten die folgenden Mengen CO_2:

I. 0·5819, II. 0·5828, III. 0·5837 g

zur Vollendung der Reaktion nach der Gleichung:

$$Na_3PO_4 + CO_2 + H_2O = Na_2HPO_4 + NaHCO_3$$

ist 1·100 g CO_2 erforderlich. Wenn man noch 0·1386 g CO_2 dazurechnet, welche von 75 ccm reinem Wasser absorbiert werden, so findet man, dass zum Stattfinden der Reaktion nach der oben angegebenen Gleichung jede der Versuchsflaschen im ganzen je 1·2386 g CO_2 absorbieren müsste. Die Lösungen in den drei Flaschen haben also je 0·6567, 0·6558 und 0·6549 g CO_2 weniger absorbiert, als die obige Gleichung verlangt hat, woraus folgt, dass nur etwa 55 % von den genommenen Phosphaten in Dinatriumphosphat übergeführt waren, während gegen 45 % des Salzes den oben erwähnten Angaben in der Literatur entgegen, aber in Übereinstimmung mit den Angaben Setschenows unverändert in der Lösung verblieben waren.

Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7 + 10H_2O$).

Dasselbe wurde in Normallösung untersucht. In den drei Versuchsflaschen wurden je 75 ccm Lösung gegeben, welche nachher folgende Menge CO_2 absorbierten:

I. 0·8483, II. 0·8463, III. 0·8424 g.

Die Reaktion:

$$Na_4P_2O_7 + CO_2 + H_2O = Na_3HP_2O_7 + NaHCO_3$$

erfordert 0·825 g CO_2. Wird dazu noch 0·1386 g CO_2 zugesetzt, welche 75 ccm reines Wasser absorbieren, so muss zur Vollendung der obigen Reaktion jede Versuchsflasche im ganzen je 0·9636 g absorbieren. Sie absorbierten aber 0·0903, 0·0923 und 0·0962 g CO_2 weniger, woraus folgt, dass etwa 9·4 % des neutralen Pyrophosphats unangegriffen in der Lösung verblieben waren.

Natriummetaphosphat.

Zwei normale Lösungen von je 75 ccm nahmen 0·0680 und 0·0720 CO_2 mehr auf als 75 ccm Wasser. Diese Mehraufnahme von Kohlendioxyd kann man durch das Vorhandensein von Orthophosphaten in der Lösung erklären. Letztere wurden mittels Silbernitrat und Magnesiamixtur nachgewiesen.

Kaliummetaphosphat.

Das Gesagte über Natriummetaphosphat ist auch hier gültig. Lösungen von je 75 ccm Kaliummetaphosphat nahmen 0·1240 und 0·1234 g mehr Kohlendioxyd auf als 75 ccm Wasser. Dies zeigt, dass das Kaliumsalz mehr Orthophosphat enthalten hat als das untersuchte Natriumsalz.

Resultate.

1. Die von mir untersuchten Salzlösungen, geordnet nach der Menge des absorbierten Kohlendioxyds, halten dieselbe Reihenfolge ein, welche von andern für Kohlendioxyd, Wasserstoff usw. aufgestellt worden sind.

2. Die Lösungen der sauren Salze absorbieren weniger CO_2 als das Wasser.

3. Die Alaune absorbieren ebensoviel CO_2 wie die einfachen Sulfate.

4. Für die Auflösung des Kohlendioxyds in binären Gemengen zweier Flüssigkeiten erhält man Kurven, deren Gang von der Absorptionsfähigkeit der reinen Flüssigkeiten und der Änderung der Oberflächenspannung beeinflusst wird.

5. Die Lösungen der Borate, Ortho- und Pyrophosphate absorbieren weniger CO_2 als nötig ist, damit sich aus einem Molekül des Salzes ein Molekül saures Bicarbonat bildet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Raikov für die Unterstützung und das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichen Dank auszusprechen. Auch bin ich dem Herrn Prof. Dobref für seine stets bereitwilligst erteilten Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

Sofia, im Mai 1905.

Erweichen Kristalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes?

Von

N. Slatowratsky und **G. Tammann.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

Man findet nicht selten die Ansicht ausgesprochen, dass kristallinische Stoffe in der Nähe ihres Schmelzpunktes erweichen. Diese Ansicht hat sich an Beobachtungen über die Plastizität von Wachs und andern Stoffen, welche wie Wachs Konglomerate von Kristallarten verschiedener chemischer Zusammensetzung sind, gebildet. Das Verhalten dieser Stoffe darf man natürlich ebensowenig wie das der amorphen Stoffe anführen, um die Frage, ob feste Stoffe (Kristalle) in der Nähe ihres Schmelzpunktes erweichen, zu entscheiden, denn ein Konglomerat von Kristallarten verschiedener chemischer Zusammensetzung schmilzt innerhalb eines Temperaturintervalls, und durch Bildung von Flüssigkeit zwischen den Kristallen muss naturgemäss die Plastizität der Masse sehr erheblich steigen.

Nun ist durch frühere Messungen des einen[1]) von uns festgestellt worden, dass die Ausflussgeschwindigkeit (Plastizität) kristallisierter Stoffe mit steigender Temperatur und steigendem Druck ausserordentlich stark wächst.

Man muss sich also vorstellen, dass die Kurven gleicher Plastizität der Stoffe auf der pT-Ebene mit steigendem Druck zu niedern Temperaturen gehen. ab sei die Kurve gleicher Plastizität (Fig. 1) für ein kleines Gebiet, innerhalb dessen sie merkliche Werte besitzt; die Kurve teilt das Zustandsfeld (pT) in zwei Teile, unterhalb der Kurve ab liegt das Feld nicht plastischer Zustände, während zwischen ab und der Schmelzkurve cd das Gebiet plastischer Zustände des Kristalls liegt.

Es entsteht nun die Frage, in welcher Weise sich die Plastizität der Kristalle bei Temperaturen in der Nähe der Schmelzkurve ändert, ob dieselbe mit der Temperatur bis zur Schmelzkurve ähnlich wie bei tiefen Temperaturen ansteigt, oder ob sie in der Nähe der Schmelzkurve

[1]) Drud. Ann. **7**, 198 (1902).

sehr viel schneller zu den enormen Werten der Flüssigkeit sich erhebt. Sollte letzteres der Fall sein, so wäre die Ansicht, dass kristallisierte Stoffe bei ihrem Schmelzpunkt erweichen, durch Messungen gestützt.

Der eine[1]) von uns hat früher eine Versuchsanordnung angegeben, nach der es möglich ist, die Ausflussgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe zu messen. In einem Rohr aus Glas oder Stahl (Fig. 2) befindet sich unter dem Stahlstift *bb* der kristallisierte Stoff *A*. Wirkt auf den Stahlstift ein bestimmer Druck, so fliesst der Stoff aus der ringförmigen Öffnung zwischen der Gefässwand *aa* und der Basis des Stahlstiftes *bb* in Form einer Röhre aus. Kommt diese Röhre mit dem obern Teil des Stiftes *b* in Berührung, so bricht sie ab und stört den weitern Ausfluss des Stoffes nicht, solange sich nicht zu viele Bruchstücke von Röhren in dem Raum *cc* angehäuft haben. Entsprechend der Menge des Stoffes, welche den Raum unterhalb des Stiftes *bb* in Form einer Röhre verlassen hat, senkt sich der Stift *bb*. Diese Senkung des Stiftes kann durch eine Mikrometerschraube genau gemessen werden. Die Einrichtung des ganzen Apparats ist früher[2]) genau beschrieben worden.

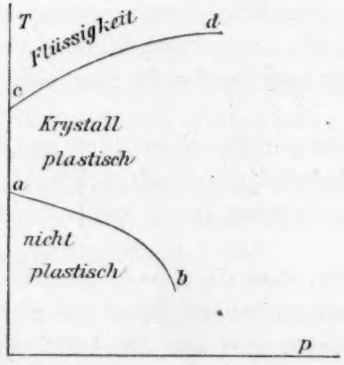


Fig. 1.

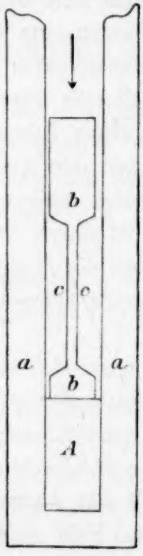


Fig. 2.

Der zu dieser Untersuchung benutzte Apparat war für Drucke bis zu 200 kg pro 1 qcm eingerichtet und im wesentlichen eine verkleinerte Kopie jenes Apparats.

[1]) Loc. cit.

[2]) Drud. Ann. **7**, 198; Figg. 2, 3 und 4.

Das Rohr A stützte sich bei dem neuen Apparat nicht auf den Teller B (Fig. 3, Drud. Ann. loc. cit.), sondern ruhte mit einer Erweiterung auf der Bank CC, so dass das Rohr A frei ins Wasserbad ragte.

Der innere Durchmesser des Rohres A, Fig. 2, betrug 5·7 mm, der Durchmesser der obern Verdickung des Druckstiftes 5·5 mm und der Durchmesser der Basis des Druckstiftes bb 5·2 mm. Die Wandstärke der ausfliessenden Röhre betrug also 0·25 mm.

Versuche in einem Glasrohr lehrten, dass, wenn der Druckstift anfangs nicht zentrisch im Rohr stand, derselbe doch während des Ausflusses sich bald zentrisch einstellte.

Da es kein Verfahren gibt, den Raum A unterhalb des Stiftes bb (Fig. 2) homogen mit einem Kristall auszufüllen, so wurde der zu untersuchende Stoff im Rohre A geschmolzen, so dass sich eine Säule Schmelze von etwa 10 mm Höhe bildete. Nachdem beim Abkühlen der Stoff kristallisiert worden war, wurde der Druckstift bb ins Rohr geführt, derselbe belastet und mit den Messungen begonnen.

Da der zu untersuchende Stoff ein Gewirr von nadel- oder blätterförmigen Kristallen, welche Luftblasen einschliessen, darstellt, so kann die gemessene Senkung ΔS des Stiftes bb aus folgenden Teilsenkungen bestehen: 1. tritt eine Senkung ΔS_v des Stiftes ein, wenn ein Teil des Stoffes unter dem Stift hervorquillt; 2. senkt sich der Stift um ΔS_g, wenn in dem mit Luftblasen durchsetzten Stoff die Luftblasen während des Ausfliessens zusammengedrückt werden; und 3. tritt eine Senkung ΔS_e des Stiftes bei Belastung des Hebels, durch den der Druck auf den Stift übertragen wird, dadurch ein, dass das Rohr, in dem sich der Stoff befindet, gedehnt und sowohl der Stoff, als auch der Druckstab komprimiert werden. Die Senkung ΔS_e tritt sofort nach der Belastung ein und ist, wenn man die erste Bestimmung der Lage des Stiftes eine Minute nach der Belastung ausführt, nicht mehr zu berücksichtigen.

Es gilt also die Gleichung:

$$\Delta S = \Delta S_v + \Delta S_g + \Delta S_e.$$

Wenn sich in dem kristallisierten Stoff mit seinen Luftblasen der Druck wie in einer Flüssigkeit fortpflanzen würde, so würden die Luftblasen bei einem Druck von 50 kg pro qcm auf etwa $^1/_{50}$ ihres Volumens zusammengepresst werden, und da ihr anfängliches Volumen dasjenige der Volumenänderung bei der Kristallisation nicht überschreiten dürfte, so würde ihr Volumen im Naphtalin unter dem Druck von 50 kg, $^1/_{500}$ des Volumens, das der kristallisierte Stoff einnimmt, betragen. Der Fehler, der durch das Vorhandensein von Luftblasen bedingt ist, wäre

also in diesem Falle ganz zu vernachlässigen. Jene Voraussetzung trifft aber sicher nicht zu, infolgedessen wird das Volumen der Luftblasen nach Belastung des Stoffes sehr viel erheblicher sein. Bei den folgenden Versuchen entsprach einem Skalenteile der Messschraube eine Senkung des Druckstiftes *bb* (Fig. 2) um 0·0016 mm und dieser Senkung ein Ausfluss von 0·034 cmm. Das Gesamtvolumen der Luftblasen in 0·25 ccm Naphtalin betrug aber etwa 25 cmm; änderte sich dieser Wert ein wenig, so wurde durch diese Änderung eine Senkung des Druckstiftes pro Minute sehr erheblich beeinflusst.

Nun lehren die Messungen der Senkungen ΔS bei konstanter Temperatur, dass ΔS, wie zu erwarten, anfangs abnimmt und nach einiger Zeit einen konstanten, von der Zeit unabhängigen Wert annimmt, und zwar wird dieser konstante Wert um so eher erreicht, je höher die Temperatur, also um so plastischer der Stoff war.

Ein solcher Versuch ist im folgenden beschrieben. Bei 77·5° wurde das Naphtalin belastet und von fünf zu fünf Minuten die Senkung ΔS des Druckstiftes bestimmt, deren Werte in Skalenteilen folgen:

290	93	62	73·5	98	75	70	90	50	58	66	56	50	
32	36	36	30	28	27·5	24·5	34	32	26·5	31·5	30	30	32	33	32	31	32	33	32

Man sieht, dass die Senkungen anfangs schnell abnehmen, nach 65 Minuten aber einen konstanten, mittlern Endwert von 31·2 Skalenteilen annehmen.

Als nun die Abhängigkeit der Senkungen ΔS für einige Stoffe in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt wurde, ergab sich, dass man bei steigender Temperatur erheblich grössere Werte als bei fallender Temperatur erhielt.

In Tabelle 1 sind die Messungen für Naphtalin zusammengestellt. Bei 20° wurde das Naphtalin belastet, darauf wurden zuerst grosse Senkungen beobachtet, bei Fortsetzung der Beobachtungen von Minute zu Minute trat nach acht Minuten eine konstante Senkung ein. Darauf wurde die Temperatur von 10 zu 10°, nachdem das Naphtalin entlastet war, erhöht und, nachdem sie jedesmal konstant geworden war, das Naphtalin belastet und je drei Minuten lang von Minute zu Minute die Senkung beobachtet. Nachdem bei einer Temperatur nahe am Schmelzpunkte recht erhebliche Senkungen erreicht waren, wurde die Temperatur erniedrigt und die Messungen wiederholt. In derselben Weise verfuhr man beim Phosphor, für den nur die Mittel der beobachteten ΔS-Werte angegeben sind (Tabelle 2).

Man ersieht, dass durchgängig die Werte der Senkungen ΔS, welche bei steigender Temperatur gemessen wurden, grösser sind als die, welche

Tabelle 1.

Naphtalin.

Schmelzpunkt 70·0°. $p = 55$ kg pro qcm.

Temp.	ΔS in Skalenteilen	Mittel	ΔS in Skalenteilen	Mittel	ΔS in Skalenteilen	Mittel
20°	↓30 19 10 9 10 7					
	▼2 0·7 0·8 0·7 0·8 0·7	0·75				
30°	1·4 1·8 1·7	1·6				
40°	2·9 3·0 2·8	2·9	0·7 0·8 0·7	0·73		
50°	4·2 4·3 4·1	4·2	↑1·1 1·2 1·2	1·2	↓1·3 1·0 1·1	1·2
60°	6·2 6·3 6·3 6·3	6·3	2·5 2·2 1·8	2·3	▼2·5 2·0 2·2	2·2
70°	11·5 11·3 11·7	11·5	5·2 4·0 2·8	4·0	3·2 3·3 3·1	3·2
75°	↓19·5 19·5 19·2	19·4	↑7·8 7·5 7·2	7·5	↓7·0 7·0 7·0	7·0
77·5°	▼42 38 33	37·7	↑18 15·5 16·0	16·5	▼15·0 15·0 15·5	15·2
78·5°	70 63 55	63·0				

Tabelle 2.

Gelber Phosphor.

Schmelzpunkt 44·5°; $p = 55$ kg pro qcm.

Temp.	ΔS in Skalenteilen	Mittel
20°	↓ 2·5	1·0
30°	5·8	3·8
35°	8·7	5·8
40°	22·2	↑20·0
43°	79·0	

bei fallender Temperatur gefunden wurden. Die Senkungen bewegten sich also mit steigender Temperatur auf der Kurve *ab*, während ihre Abhängigkeit von der Temperatur bei fallender Temperatur durch die Kurve *cd* (Fig. 3) dargestellt wird.

Steigert man die Temperatur nicht bis in die Nähe des Schmelzpunktes, sondern nur bis zur Temperatur des Punktes *f* oder *h*, so gelangt man bei fallender Temperatur auf die Kurve *he* oder *fg*. Man nähert sich also der Kurve *dc* um so mehr, je höher der Wert der Plastizität des Stoffes war, den man bei steigender Temperatur erreicht hatte.

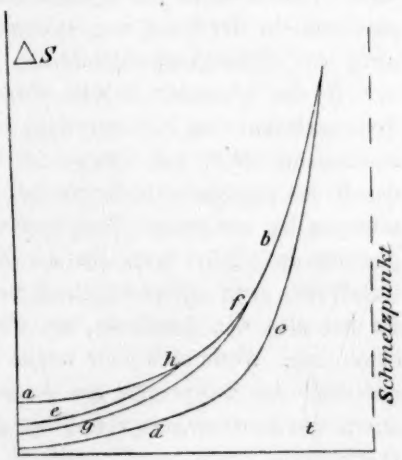


Fig. 3.

Bei der Ausführung der Versuche im Glasrohr sieht man, dass in der Nähe des Schmelzpunktes der Stoff viel klarer wird; die Luftblasen zwischen den Kristallen wurden also komprimiert. Nachdem man den Stoff unter Druck bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzt hat, scheint derselbe bei tiefern Temperaturen ein wenig klarer als zuvor. Für unsere Deutung der nicht reversiblen Abhängigkeit der Senkungen von der Temperatur spricht ferner der Umstand, dass die Differenz der Senkungen bei steigender und fallender Temperatur beim Phosphor sehr viel kleiner ist, als beim Naphtalin, was zu erwarten war, weil die Volumenänderung bei der Kristallisation des Naphtalins 0·1458 ccm pro 1 g und beim Phosphor 0·0191 ccm pro 1 g beträgt.

Stellt man mit derselben Füllung zuerst eine Reihe von Versuchen bei steigender Temperatur, dann eine solche bei fallender Temperatur und schliesslich wieder eine solche bei steigender Temperatur an, so stimmen die Werte des ersten und letzten Versuchs miteinander überein, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist. Man bewegt sich also zuerst auf der Kurve ab, dann auf der Kurve cd und schliesslich bei steigender und fallender Temperatur immer wieder auf der Kurve cd. Diese Tatsache spricht wohl entschieden für die Richtigkeit unserer Auffassung.

Nachdem das Glied ΔS_s in der Nähe des Schmelzpunktes Null geworden ist, gilt die Gleichung $\Delta S = \Delta S_v$, und die Ausflussgeschwindigkeit kann als eine eindeutig bestimmte Temperaturfunktion ermittelt werden, wenn nicht durch chemische Inhomogenität des Stoffs bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes ein neues Glied durch Bildung von Flüssigkeit entsteht.

In der folgenden Tabelle sind für einige Stoffe die ΔS-Werte für Temperaturen vom Schmelzpunkt bis 20° unterhalb des Schmelzpunktes zusammengestellt, und zwar sind diese Werte bei fallender Temperatur des Bades gemessen, nachdem bei jedem Stoff eine Reihe von Bestimmungen bei steigender Temperatur bis zu 1° unterhalb des Schmelzpunktes ausgeführt war. In der Nähe des Schmelzpunktes steigen die ΔS-Werte ganz ausserordentlich schnell mit steigender Temperatur an. Es hat also den Anschein, als ob jene kristallisierten Stoffe wirklich erweichen. Wenn sich aber wegen der Anwesenheit von Beimengungen unterhalb der Temperatur des Schmelzpunktes Flüssigkeit bildet, so wird durch die Anwesenheit von Flüssigkeit die Senkung ΔS sehr erheblich vergrössert.

Durch folgende Versuche suchten wir diese Frage zu entscheiden, indem wir Naphtalin von Kahlbaum, welches bei fallender Temperatur

Tabelle 3.

Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes	Druck $p = 27{\cdot}5$ kg/qcm				Druck $p = 55$ kg/qcm		
	$CaCl_2 + H_2O$	Kalium	Natrium	Gelber Phosphor	Gelber Phosphor	Naphtalin	Eis
1°	53	—	—	—	—	—	2·3
2°	30	48·8	60	9·0	62	4·5	2·0
3°	16·5	16·0	45	6·0	35	3·5	1·7
5°	10·0	8·3	36	2·0	17	2·4	1·4
7°	7·0	8·0	29·5	1·9	10	2·0	1·2
10°	3·5	7·7	24·0	1·7	6	1·8	0·7
15°	—	7·0	18·0	0·85	3	1·4	0·0
20°	—	—	13·5	0·75	1·5	1·0	—

Tabelle 4.

Naphtalin.

ΔS-Werte bei $p = 55$ kg pro qcm.

Temp.	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 5	Nr. 6	Die Fehler
50°	0·6	0·75	0·3	0·3	—	—
60°	1·2	1·0	0·85	0·7	0·7	±0·1
70°	2·0	1·75	1·8	1·5	1·5	±0·1
75°	3·5	2·4	2·5	2·1	2·1	±0·1
77·5°	8·2	5·2	4·0	4·2	4·1	±0·3
78·5°	22·0	6·0	5·0	5·0	5·0	±0·4

die ΔS-Werte Nr. 1, Tabelle 4 ergeben hatte, bei 79·0° dem Druck von 55 kg pro 1 qcm unterwarfen, bis etwa $^1/_{10}$ der Stoffmenge unter dem Druckstift *bb* durch die ringförmige Öffnung abgeflossen war. Dann konnte man jedesmal bei 79·0° ein wenig Flüssigkeit oberhalb des Druckstiftes bemerken. Die Menge dieser Flüssigkeit nahm mit jeder Wiederholung des Versuchs ab. Die Flüssigkeit begann bei 77·5° zu kristallisieren, und beim Wiedererwärmen war sie bei derselben Temperatur wieder vollständig flüssig. Es wurde also durch dieses Verfahren der Stoff unterhalb des Druckstiftes von Beimengungen befreit, und es war leicht, diesen gereinigten Stoff zu sammeln, um zu schmelzen und einer nochmaligen Pressung zu unterwerfen. Nach einer zweimaligen Pressung wurden aus dem Naphtalin von Kahlbaum die mit Nr. 2 bezeichneten ΔS-Werte, nach einer dreimaligen Abpressung die Werte Nr. 3 usw. erhalten.

Die ersten beiden Pressungen sind von sehr erheblicher Wirkung auf die ΔS-Werte gewesen, die dritte und fünfte von geringem und die sechste von keinem merklichen Einfluss.

Mit der chemischen Homogenität der Kristalle nehmen die ΔS-Werte schnell ab, und das Temperaturintervall, in dem man den Naph-

talinkristallen eine Erweichung zuschreiben könnte, verkleinert sich wesentlich.

Wir müssen leider hier abbrechen, ohne die gestellte Frage entschieden zu haben. Bemerkenswert ist, dass die ΔS-Werte des Naphtalins bis 75° der früher[1]) bei den Metallen für Temperaturen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes gefundenen Regel folgen, indem sie für eine Temperatursteigerung um 10° sich annähernd verdoppeln; ob diese Regel bis zum Schmelzpunkt Gültigkeit hat, muss bis auf weiteres dahingestellt bleiben.

---

[1]) Werigin, Lewkojeff und Tammann, Drud. Ann. **10**, 647 (1903).

Göttingen, Institut für anorgan. Chemie.

Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate.

Von

G. Tschermak.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Mannigfaltigkeit der in der Natur vorkommenden Silikate hat zu der Ansicht geführt, dass diese verschiedenen Typen angehören, die einer ganzen Reihe von Säuren entsprechen.

Obwohl einige der Kieselsäuren teils künstlich dargestellt, teils nach Zersetzung von Mineralien isoliert wurden, so konnte doch deren Zusammensetzung nicht bestimmt werden, weil viele unbeständig sind, indem sie die Eigenschaft haben, bei gewöhnlicher Temperatur und dem gewöhnlich herrschenden Dampfdruck beständig Wasser abzugeben.

Die Versuche, welche auf die Ermittlung des Wasserstoffgehaltes gerichtet waren, ergaben je nach der Herkunft der Säure und nach der Art der Behandlung 36—4% Wasser. Da dem Hydroxyd H_4SiO_4 (Orthokieselsäure) 37% Wasser, der Säure H_2SiO_3 (Metakieselsäure) 23% Wasser entsprechen und viele der höher zusammengesetzten Säuren eine geringere Wassermenge liefern müssen, so ging aus diesen Bestimmungen bloss hervor, dass dieselben durchwegs an Mischungen verschiedener Kieselsäuren angestellt waren. Da kein Mittel bekannt war, dieselben zu sondern, so erschien es ganz aussichtslos, eine Säure von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten[1]).

Bei dieser Sachlage fehlte auch für die Ableitung der Silikate von bestimmten Säuren jeder Anhaltspunkt, und man musste sich damit begnügen, für jedes in der Natur vorkommende Silikat die aus der Analyse folgende kleinste Formel aufzustellen, obwohl häufig ganz unähnlichen Verbindungen eine gleiche Formel zugesprochen werden musste.

Als theoretische Grundlage diente das zuerst von Wurtz angegebene Schema, gemäss welchem von n Molekeln Siliciumhydroxyds

[1]) Die bezüglichen Literaturangaben finden sich in Dammers Handbuch der anorgan. Chemie **2**, I, 504ff.; ferner in meiner Abhandlung in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie **112**, I, 355 (1903).

SiO_4H_4 durch Austritt von $n-1$ bis $2n-1$ Molekeln H_2O die Polysiliciumsäuren abgeleitet werden. Als Beispiele mögen die ersten vierzehn Glieder angeführt werden:

SiO_4H_4	SiO_3H_2			
$Si_2O_7H_6$	$Si_2O_6H_4$	$Si_2O_5H_2$		
$Si_3O_{10}H_8$	$Si_3O_9H_6$	$Si_3O_8H_4$	$Si_3O_7H_2$	
$Si_4O_{13}H_{10}$	$Si_4O_{12}H_8$	$Si_4O_{11}H_6$	$Si_4O_{10}H_4$	$Si_4O_9H_2$

Dazu ist zu bemerken, dass die auf die Metakieselsäure SiO_3H_2 folgenden Glieder der zweiten Vertikalreihe mit der ersten polymer sind, und auch für die Anfangsglieder der folgenden Kolumnen sich polymere ergeben, z. B. $Si_2O_5H_2$ und $Si_4O_{10}H_4$. Demnach lässt die kleinste Formel noch nicht die wahre Zusammensetzung der Säure erkennen. Bei der Aufstellung des Schemas war noch nicht Rücksicht genommen, dass auch viele Isomeren möglich sind, z. B. zwei isomere von der Zusammensetzung $Si_2O_6H_2$, vier isomere von der Zusammensetzung $Si_3O_9H_6$, neun isomere von der Zusammensetzung $Si_3O_9H_2$ usw. Das angeführte Schema wurde nun dazu benutzt, mit Rücksicht auf die Zusammensetzung jedes einzelnen Silikates jene Säure zu konstruieren, von welcher dieses abzuleiten sei. Es ist begreiflich, dass das Bestreben, eine Klassifikation der Silikate vorzunehmen, zu Versuchen drängte, die Zusammensetzung der entsprechenden Säure zu erraten. Manche Mineralogen und Chemiker gerieten jedoch dabei in ein Gebiet wilder Spekulation, ohne zu bemerken, wie weit sie sich vom Gebiete der Erfahrung entfernten.

Die Kenntnis der chemischen Konstitution der Silikate beruht vor allem auf der Kenntnis der Säuren, von welchen die Verbindung sich ableitet. Welche der als möglich erkannten Säure im gegebenen Falle anzunehmen sei, lässt sich aber nur durch den Versuch entscheiden.

Es schien mir nun möglich, durch Zersetzung der Silikate die entsprechenden Kieselsäuren zu erhalten, dieselben rein darzustellen und deren Zusammensetzung zu bestimmen. Diejenigen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen in lufttrockenem Zustande längere Zeit unverändert bleiben, werden ohne weiteres zu analysieren sein. Für jene aber, welche ganz unbeständig sind, wird der Moment zu finden sein, in welchem sie sich zu zerlegen beginnen, und für diesen ist die Zusammensetzung zu ermitteln. Ich habe schon in einer früher publizierten Abhandlung den Weg angedeutet, der geeignet ist, zum Ziele zu führen[1]), und habe die Bestimmung der Säuren, von welchen die Sili-

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **112**, I, 355 (1903).

kate Albit, Anorthit und Leucit sich ableiten, durchzuführen gesucht. Nunmehr gelange ich dazu, die Methode etwas genauer anzugeben.

Die Methode.

Zur Zersetzung dienten mir bei den leicht zersetzbaren Silikaten verdünnte, bei den übrigen konzentrierte Salzsäure. Manche Silikate werden nur langsam zersetzt, und zur Abkürzung der nötigen Zeit ist Erwärmung notwendig. In letzterm Falle wurde fein geschlämmtes Pulver angewendet und die Zersetzung in geräumigen Platintiegeln von 100—130 ccm Kapazität anfangs in einem besonders konstruierten Wasserbade bis höchstens 76°, später in einem elektrischen Ofen, und zwar bei einer Temperatur vorgenommen, die niemals über 60° stieg. Ich überzeugte mich durch mehrere Versuche, dass durch diesen Grad der Erwärmung die abgeschiedene Säure in ihrer Zusammensetzung nicht geändert wurde. Bei manchen Mineralien wie Albit, Hedenbergit dauerte die Zeit bis zur Vollendung der Zersetzung mehrere Monate, bei andern wie Grossular, Epidot bloss etwa drei Wochen. Die angewandte Menge des Silikates darf mit Rücksicht auf die Reindarstellung der entstehenden Kieselsäure und das Trocknungsverfahren nicht sehr gross sein. Um die Zersetzung zu beschleunigen, wurde anfangs ein elektrischer Rührapparat in Tätigkeit gesetzt, jedoch erwies sich die Einrichtung nicht als zweckmässig, weil das aufgewirbelte Pulver an die Tiegelwand getrieben wurde und daselbst haften blieb. Es zeigte sich, dass ein täglich einmaliges Rühren genügt.

Etwas langwierig ist die Reinigung der erhaltenen Säure. Ein Auswaschen auf dem Filter führt nicht zum Ziele, denn die letzten Spuren der Salzsäure werden lange zurückgehalten. Die Kieselsäure, welche auf dem Filter bis zur vollkommenen Reinheit des ablaufenden Wassers ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird, gibt sodann an Wasser wiederum etwas Salzsäure ab. Wenn das beim Filtrieren ablaufende Wasser schon keine Spur von Chlor mehr erkennen lässt, und die Kieselsäure wiederum in das Becherglas getan und mit Wasser bedeckt wird, so gibt diese nach einem Tage wieder eine deutliche Reaktion auf Chlor. Die daraus abgeleitete Vermutung, dass eine chemische Verbindung von Kieselsäure und Salzsäure bestehe[1]), ist für den hier verfolgten Zweck ohne Belang. Das Verhalten ist jedoch wenigstens zum Teil darauf zurückzuführen, dass die erhaltene Kieselsäure aus Flocken oder Klümpchen oder aus Splittern von der ursprünglichen Form des

[1]) Vergl. Jordis, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 678 (1902).

Pulvers besteht, welche beim Waschen auf dem Filter nur oberflächlich gereinigt werden. Das Waschen wurde demnach, um der Diffusion der letzten Spuren von *HCl* die genügende Zeit zu gewähren, allmählich und durch fortgesetztes Dekantieren durchgeführt. Dies dauerte in manchen Fällen drei Wochen, weil das Absetzen der pulverigen Kieselsäure geraume Zeit in Anspruch nimmt.

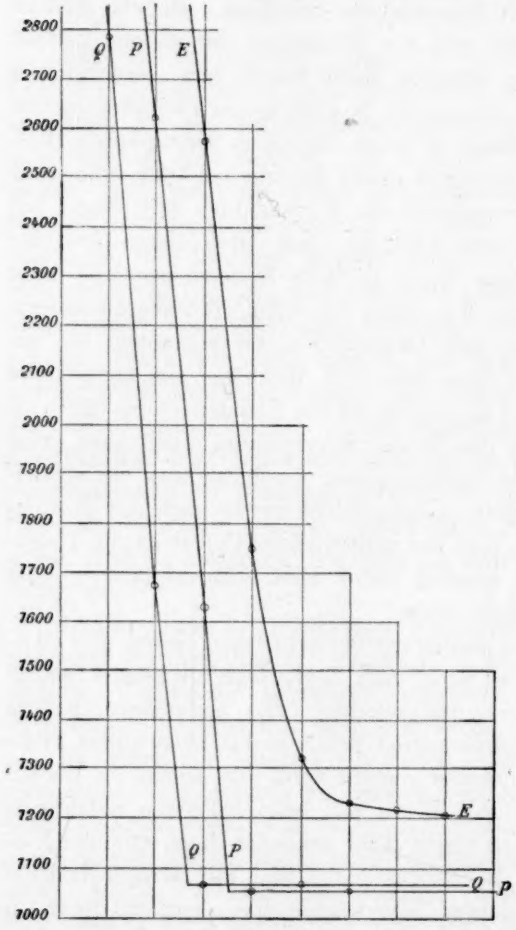


Fig. 1.

Die auf solche Art gereinigte Kieselsäure erwies sich als vollkommen chlorfrei. Dieselbe wurde in feuchtem Zustande in eine Glasschale gebracht, so dass sie sich anfangs unter einem Wasserspiegel befand und in einem kühlen Raum, dessen Temperatur wenig schwankte, dem Trocknen überlassen. Der Wechsel des Dampfdrucks in der Atmosphäre machte sich auch hier geltend, jedoch betragen die dadurch bewirkten Schwankungen des Gewichts per Tag $^1/_2$ mg bis höchstens 3 mg, was auf das Endresultat keinen erheblichen Einfluss übte. Dies gilt für die kühlere Jahreszeit. Der Hochsommer mit seinen stärkern Schwankungen der Luftfeuchtigkeit eignet sich weniger für Versuche nach der hier bezeichneten Methode. Die Glasschale mit der trocknenden Kieselsäure wurde von der Zeit an, da der Wasserspiegel verschwand, täglich einmal, und zwar genau zur selben Tageszeit gewogen, und die Wägungen wurden fortgesetzt, bis das Gewicht in zwei aufeinander folgenden Tagen das gleiche blieb oder sich der Konstanz

näherte. Nunmehr wurde durch den Verlust bei starkem Glühen der Wasserstoffgehalt bestimmt.

Die auf diese Weise für gleiche Zeitunterschiede bestimmten Gewichte als Ordinaten eingetragen geben in ihren Endpunkten eine Kurve an, welche den Vorgang beim Trocknen anschaulich macht.

Eine Verbindung, die sich beim Trocknen nicht verändert, z. B. feines Quarzpulver oder das Pulver von Prehnit, liefert eine gleichförmig verlaufende Entwässerungskurve (Fig. 1), wie folgende Zahlen, die mg angeben, zeigen. Die täglichen Differenzen der Gewichte sind immer in der folgenden Zeile angezeigt.

Quarz (*Q*):

1.	2.	3.	4.	5.	6.
5323	4018	2783	1671	1061	konst.
1305	1235	1112	610		

Prehnit (*P*):

6042	4854	3729	2616	1630	1053	konst.
1118	1125	1113	986	577		

Der Glühverlust bei konstantem Gewicht betrug für Quarz 1 mg, für Prehnit 47 mg, während sich derselbe für den ursprünglichen Prehnit zu 45 mg berechnet. Daraus ist zu ersehen, dass das feine Pulver bei Eintritt konstanten Gewichts noch eine gewisse Menge hygroskopischen Wassers enthält.

Eine Verbindung, die beim Trocknen ihre Zusammensetzung ändert, liefert eine Kurve, die keinen gleichförmigen Lauf zeigt, sondern aus zwei Teilen besteht. Der erste Teil ist die Entwässerungskurve, der zweite die Umwandlungskurve. Zwischen beiden tritt ein Gefällsbruch, ein Knickpunkt ein für den Moment, wo die Veränderung der Verbindung beginnt. Ein Beispiel gibt das Eisenhydroxyd, welches beim Fällen von Eisenchlorid mit Ammoniak entsteht.

Eisenhydroxyd (*E*):

3488	2578	1748	1322	1232	1217	1206
910	830	426	90	15	11	

Hier zeigt der plötzliche Abfall der Differenzen von 426 auf 90 mg den Knickpunkt an, der zwischen den Gewichten 1322 und 1232 liegt und nach später auszuführender Berechnung ungefähr bei Gewicht 1244·3 eintritt.

Das in der angeführten Weise dargestellte Eisenhydroxyd beginnt also bei dem Knickpunkte seine chemische Zusammensetzung zu ändern. Da nun der Glühverlust beim Gewichte 1206 den Betrag von 356·6 mg ergibt, so enthält das Eisenhydroxyd beim Knickpunkte 394·9 mg Wasser

oder 31·74%. Auf diese Art wurde gefunden, dass das frisch gefällte Eisenhydroxyd, bevor es an der Luft eine Veränderung erfährt, eine Zusammensetzung besitzt, welche 68·26% Eisenhydroxyd und 31·74% Wasser entspricht. Damit ist das Verfahren bezeichnet, welches dazu dienen kann, die Zusammensetzung der aus den Silikaten bei der Zersetzung entstehenden Kieselsäuren zu bestimmen, indem der Knickpunkt der Kurve wahrgenommen wird, bei welchem die Abgabe des mechanisch beigemischten Wassers aufhört, und die Ausscheidung des chemisch gebundenen Wasserstoffs in der Form von Wasser beginnt.

Dieser Knickpunkt kann durch Konstruktion des Schnittpunktes beider Kurven gefunden werden, wobei indes einige Ungenauigkeit unvermeidlich ist. Wenn das Trocknen jeder Kieselsäure auf einer registrierenden Wage durchgeführt würde, so ergäbe sich der Knickpunkt vollständig sicher. Da jedoch, um die Methode zu prüfen, eine grössere Anzahl von Versuchen gleichzeitig ausgeführt wurde, so würden viele solcher Wagen erforderlich gewesen sein, und ein so umfangreicher Apparat stand mir in meinem kleinen mineralogischen Laboratorium nicht zu Gebote.

Unter diesen Umständen blieb nichts übrig, als das Gewicht beim Knickpunkte durch Rechnung zu ermitteln, was mit annähernder Genauigkeit möglich ist. Werden die Gewichte mit g, die zugehörigen Zeiten mit t bezeichnet, so wären die durch 8 Tage erhaltenen Gewichte nebst den zugehörigen Zeiten:

t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7
g_0	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6	g_7

Wenn angenommen wird, dass der Knickpunkt zwischen g_3 und g_4 liegt, so kann durch die Endpunkte der mit g_1, g_2, g_3 bezeichneten Ordinaten eine parabolische Kurve, die einen Teil der Entwässerungskurve bildet, gelegt werden, deren Gleichung:

$$G_1 = a_1 + b_1 t + c_1 t^2. \tag{1}$$

Hier ist für die Ordinate g_1 die Zeit $t = 1$, für g_2 sodann $t = 2$, für g_3 endlich $t = 3$ anzunehmen. Auch durch die Endpunkte der Ordinaten g_4, g_5, g_6 kann eine solche Kurve, die zur Umwandlungskurve gehört, gelegt gedacht werden, deren Gleichung wäre:

$$G_2 = a_2 + b_2 t + c_2 t^2. \tag{2}$$

Hier werden die Zeiten vom selben Anfangspunkte gezählt, demnach für g_4 die Zeit $t = 4$ usw. Für den Schnittpunkt beider Kurven ist nun $G_1 = G_2$, wonach:

$$0 = a_1 - a_2 + (b_1 - b_2)t + (c_1 - c_2)t^2. \tag{3}$$

Daraus ergibt sich der Wert von t für den Schnittpunkt, welcher Wert in die erste oder zweite der obigen Gleichungen gesetzt das Gewicht am Knickpunkt liefert.

Ein Beispiel mag jene Kieselsäure geben, welche durch Zersetzung des Kieselzinkerzes (Calamin) gewonnen wurde. Die durch 8 Tage erhaltenen Resultate sind in Milligrammen:

g_0	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6	g_7
4703	3407	2227	1381	1171	1136	1116	1109

Der Knickpunkt liegt zwischen g_3 und g_4. Die Gleichung der durch g_1, g_2, g_3 gelegten Kurve ist:

$$G_1 = 4921 - 1681\,t + 167\,t^2$$

und jene der durch g_4, g_5, g_6 gegebenen Kurve:

$$G_2 = 1461 - 102{\cdot}5\,t + 7{\cdot}5\,t^2.$$

Nach Gleichstellung von G_1 und G_2 folgt:

$$0 = 3460 - 1578{\cdot}5\,t + 159{\cdot}5\,t^2,$$

woraus $t_w = 3{\cdot}277$ sich berechnet, welcher Wert in die Gleichungen für G_1 oder G_2 gesetzt für das Gewicht am Knickpunkte:

$$G_w = 1205{\cdot}6$$

als angenäherten Wert ergibt.

Diese Art der Berechnung ist langwierig, ohne so genaue Resultate zu liefern, als es im ersten Augenblicke scheint, weil die Beobachtungen nicht jenen Grad von Genauigkeit erreichen können, der hier vorausgesetzt ist, und die erhaltenen Kurven nicht so regelmässig verlaufen, dass die Annahme einer Parabel gerechtfertigt erscheint. Ein Fehler, der auf den Wassergehalt des Produktes Einfluss hat, beruht darauf, dass das Produkt, wenn es pulverig ist, auch nach dem Überschreiten des Knickpunkts noch etwas mechanisch beigemengtes Wasser enthält. Ein Umstand, der die Regelmässigkeit der Kurve beeinträchtigt, ist der, dass das Trocknen nicht in dem ganzen Präparate gleichförmig erfolgt, vielmehr an den Rändern stärker vorschreitet als in der Mitte. Es zeigte sich, dass es am vorteilhaftesten sei, eine solche Menge der ursprünglichen Substanz anzuwenden, dass die zu erhaltende Kieselsäure 1 g bis 1·5 g wog. Bei Versuchen, die 2 g und mehr lieferten, war das Trocknen zu wenig gleichförmig, um ein gutes Resultat zu ergeben. Ein Umstand, der bisweilen störend wirkt, ist der, dass beim Eintrocknen sich häufig Sprünge bilden, wodurch die trocknende Oberfläche in kurzer Zeit sehr vergrössert wird. Diese Erscheinung bewirkt bisweilen eine solche Ungleichförmigkeit des Verlaufs der Trocknung, dass manche Beobachtung für die Berechnung unbrauchbar wird. Da nun

durch die angegebene umständliche Berechnung ein genaues Resultat nicht erreicht erscheint, so kann das Gewicht beim Knickpunkte annähernd auch in der Art bestimmt werden, dass die Krümmung der beiden Kurven im Bereiche des Knickpunkts vernachlässigt wird, indem statt der beiden Kurven zwei Gerade benutzt werden, deren Richtungen sich aus den benachbarten Beobachtungen ergeben.

Werden wiederum die vor und nach dem Knickpunkte beobachteten Gewichte mit g, die Zeit mit t, die Differenzen der Gewichte mit d bezeichnet, so hat man die Übersicht:

t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
g_0	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6

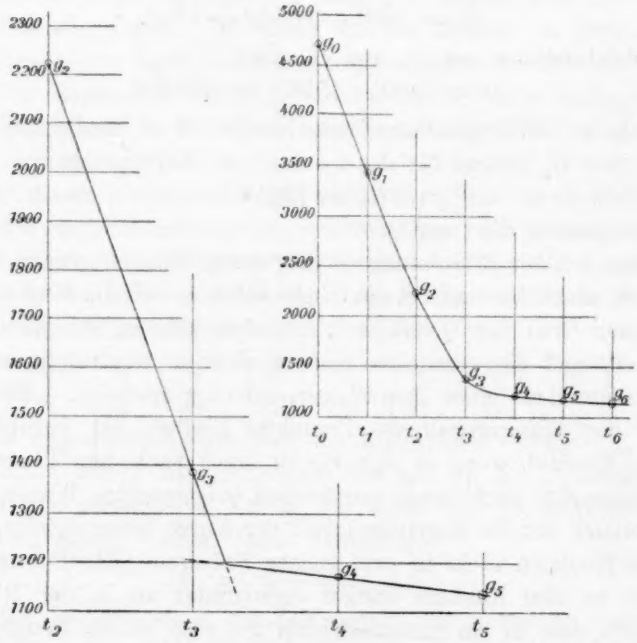


Fig. 2.

Wenn nun wie früher angenommen wird, dass der Knickpunkt zwischen g_3 und g_4 eintritt (Fig. 2), so können jetzt die Endpunkte von g_2 und g_3 durch eine Gerade verbunden werden, deren Gleichung:

$$G_1 = g_3 - d_3(t-3) \qquad (4)$$

ist, worin t, wie früher angegeben wurde, gezählt wird. Ebenso kann durch die Endpunkte von g_4 und g_5 eine Gerade gezogen gedacht werden,

deren Gleichung ist:

$$G_2 = g_4 - d_5(t-4). \tag{5}$$

Für den Schnittpunkt beider Geraden ist in beiden Gleichungen t identisch, ferner auch $G_1 = G_2 = G_w$. Nach Elimination von t folgt mit Rücksicht darauf, dass $g_4 = g_3 - d_4$, für das Gewicht am Knickpunkte:

$$G_w = g_3 - d_3 \frac{d_4 - d_5}{d_3 - d_5}. \tag{6}$$

Werden auch hier die Beobachtungen an der aus dem Kieselzinkerz erhaltenen Säure als Beispiel benutzt, welche die Zahlen:

g_0	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6
4703	3407	2227	1381	1171	1136	1116

d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6
1296	1180	846	210	35	20

lieferten, so ist aus dem raschen Abfall der Differenz d_3 zu d_4, also von 846 auf 210 zu erkennen, dass der Knickpunkt zwischen g_3 und g_4 liegt. Hierauf berechnet sich nach (6):

$$G_w = 1381 - 846 \frac{210-35}{846-35} = 1198{\cdot}4.$$

Nach den beiden besprochenen Methoden wurden für G_w die Zahlen 1205·6 und 1198·4 erhalten; der Unterschied beträgt 7·2 mg. Im Endresultate, nämlich im Betrage der berechneten Menge Wassers gibt dies einen Unterschied von 0·37%. Dieser Betrag hat aber auf die Entscheidung, ob die eine oder die andere Art der Kieselsäure vorliegt, keinen erheblichen Einfluss; es ist daher gestattet, das Gewicht beim Knickpunkte nach der unter (6) gegebenen Formel zu berechnen. Zuweilen ergibt die Konstruktion der beiden Geraden, dass der Knickpunkt sehr nahe mit einer durch die Beobachtung gegebenen Zahl zusammenfällt, dann ist die Berechnung überflüssig. Nach einer der spätern auf g_6 folgenden Wägungen, welche mit g_e bezeichnet werden mag, wurde die Menge des chemisch gebundenen Wassers durch den Glühverlust w bestimmt und hierauf die Menge des Wassers beim Knickpunkte W_w nach $W_w = w + G_w - g_e$ berechnet. In dem zuletzt angeführten Beispiele wurde bei einem Gewichte $g_e = 1070$ die Menge des Wassers $w = 328$ mg gefunden, wonach für W_w aus den beiden berechneten Gewichten beim Knickpunkte die prozentischen Wassermengen:

$$\frac{100(328+1205{\cdot}6-1070)}{1205{\cdot}6} = 38{\cdot}45 \text{ und } \frac{100(328+1198{\cdot}4-1070)}{1198{\cdot}4} = 38{\cdot}08$$

sich ergeben.

Es ist wohl selbstverständlich, dass, nachdem die beobachteten Kieselsäuren geglüht und gewogen wurden, jedesmal die Probe auf deren Reinheit folgte, indem der erhaltene Rest von Siliciumdioxyd mit Flusssäure behandelt wurde. In den meisten Fällen erwies sich jener Rest als vollkommen rein, in wenigen Fällen blieb ein Rückstand von wenigen Milligrammen. Dieser wurde analysiert und auf das angewandte Mineral zurückberechnet, dessen Menge bei G_w in Abzug kam. Wenn diese Menge mehr als etwa 10 mg betrug, wurde der Versuch als unbrauchbar verworfen.

Was die Anwendung der eben besprochenen Methode auf die Bestimmung der bei der Zersetzung von Silikaten entstehenden Kieselsäuren betrifft, so bleibt es zunächst fraglich, ob sich bei solchen Zersetzungen die Kieselsäuren tatsächlich in der Zusammensetzung ausscheiden, welche der zersetzten Verbindung entspricht. Dies ist nach den Erfahrungen, die bei andern Zersetzungen mit Salzsäure gemacht wurden, keineswegs von vornherein sicher. Bei der Zersetzung von Calciumwolframat, OWO_2Ca (Scheelit), bildet sich nicht die zu erwartende Säure OWO_2H_2, sondern $OWO_2H_2 + H_2O$, und bei der Fällung von Eisenhydroxyd durch Ammon aus einer Lösung von Eisenchlorid, $FeCl_3$, entsteht ein Niederschlag, der nach den früher angeführten Beobachtungen beim Knickpunkte 31·7% Wasser liefert, was nicht auf das zu erwartende Verhältnis FeO_3H_3, sondern auf $2\,FeO_3H_3 + H_2O$ führt. Erst bei konstantem Gewichte hatte das Präparat die Zusammensetzung FeO_3H_3.

Bei den Titan- und Zinnsäuren ist eine solche Anlagerung von Wasser nicht beobachtet worden, und es ist wegen der analogen Zusammensetzung der Kieselsäuren die Vermutung berechtigt, dass auch die letztern keine überschüssigen Wassermolekeln mit sich führen. Auch hier kann jedoch nur die Erfahrung entscheiden.

Wie nun aus dem Folgenden ersichtlich ist, bildet sich bei der Zersetzung eines Orthosilikates in der Tat die Säure SiO_4H_4, bei der Zersetzung eines Metasilikates SiO_3H_2, wonach es wohl als sicher anzunehmen ist, dass die Kieselsäuren sich mit der normalen Zusammensetzung abscheiden. Dagegen besteht die Gefahr, bei Anwendung der angeführten Methode einen Knickpunkt zu übersehen und infolge dessen für die beobachtete Kieselsäure einen geringern Wassergehalt zu fixieren. Daher müssen die Versuche wiederholt werden.

Verhalten der Kieselsäuren.

Bei der voraussichtlich grossen Zahl von darstellbaren Säuren ist es wahrscheinlich, dass zwar die chemisch sehr verschiedenen Glieder auch physikalisch leicht unterscheidbar sein werden, dass aber die in

ihrer Zusammensetzung ähnlichen wohl nur geringe Unterschiede ihrer Eigenschaften darbieten. Es wäre aber sehr wichtig, die äussern Merkmale der einzelnen Säuren zu ermitteln, um die Gleichheit oder Verschiedenheit auch ohne Analyse bestimmen zu können. Im Laufe der künftigen Untersuchungen werden sich solche Unterschiede wohl herausstellen, vorläufig aber konnte ich nur wenige solche Eigenschaften auffinden, die zu einer Bestimmung durch äussere Kennzeichen tauglich sind. Diese beziehen sich auf das äussere Aussehen, die Löslichkeit in Salzsäure und Wasser, auf die Färbung durch Methylenblau und auf die Dichte beim Knickpunkte. Die niedriger zusammengesetzten Säuren erscheinen im feuchten Zustande als Gallerten oder als Aggregate von Klümpchen oder Flocken, je nachdem ihnen Gelegenheit gegeben ist, sich in fein verteiltem Zustande oder in mehr kompakter Form abzuscheiden. Hier ist die Form der Säure eine ganz andere als die der ursprünglichen Verbindung. Viele der Säuren aber erscheinen als ein Pulver, dessen Teilchen die Form des ursprünglichen Mineralpulvers besitzen. Die einzelnen Körnchen oder Splitter, aus welchen die Säure besteht, verhalten sich demnach wie Pseudomorphosen, sie sind ausgelaugte Mineralsplitter, die eine geringere Dichte besitzen wie das ursprüngliche Mineral. In diesem Falle zeigen die Teilchen der Säure keine eigentümliche, sondern eine erborgte Form. Dementsprechend ist das äussere Aussehen und die mikroskopische Beschaffenheit einer und derselben Säure bisweilen etwas verschieden, je nach der Herkunft von einem Kristall, einem blätterigen oder feinfaserigen Aggregat.

Die niedriger zusammengesetzten Säuren geben, wenn bei ihrer Entstehung eine grössere Menge von Salzsäure und Wasser zugegen ist, scheinbare Lösungen, die höher zusammengesetzten gehen nur zum geringen Teile in eine solche Lösung über.

Die Kieselsäuren werden, wenn sie in feuchtem Zustande mit Methylenblau- oder Fuchsinlösung zusammengebracht werden, einen Tag lang damit in Berührung gelassen und dann von dem Überschusse des Färbemittels durch Waschen befreit werden, schwächer gefärbt. Sobald sie aber nach dem Überschreiten des Knickpunktes, da sie als glasige oder pulverige Produkte erscheinen, in solcher Weise behandelt werden, so nehmen sie eine viel deutlichere Färbung an. Die höher zusammengesetzten Säuren färben sich in dem Grade schwächer, als die Zahl der Hydroxylgruppen im Verhältnis zum Silicium eine geringere wird. Dieses Unterscheidungsmittel, das auf der von Suida[1]) angegebenen Methode gegründet ist, erscheint in vielen Fällen brauchbar.

[1]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **113**, IIb, 725 (1904).

Um die verschiedenen Kieselsäuren zu charakterisieren, wurde auch deren Dichte bestimmt. Dies lässt sich in solcher Weise ausführen, dass die erhaltene reine Säure zugleich mit Wasser in ein Pyknometer getan und die Wägung bei einer bestimmten Temperatur vorgenommen wird. Wenn hierauf die Säure mit Wasser in eine Glasschale gespült und dem vorbeschriebenen Trocknungsverfahren ausgesetzt wird, so lässt sich das Gewicht der angewandten Kieselsäure beim Knickpunkte der Gewichtskurve bestimmen, das bei der Rechnung benutzt wird.

Unterscheidung der polymeren Säuren.

Diesen kommt die gleiche prozentische Zusammensetzung zu, doch verhalten sie sich bezüglich ihrer Löslichkeit und der Fähigkeit, Farbstoffe anzunehmen, verschieden. Diese Unterscheidung ist nur eine beiläufige. Um die Höhe der Zusammensetzung zu bestimmen, wird man später exakte Methoden anzuwenden haben. Zu diesen gehört die Darstellung von sauren Salzen. Ich habe mehrere Versuche in der Weise angestellt, dass jene Säuren mit einer solchen Menge von Natriumhydroxydlösung zusammengebracht wurden, dass nach mehrtägigem Digerieren bei ungefähr 40° ein erheblicher Rest der Säure ungelöst zurückblieb und sodann das Gelöste abfiltriert, eingedampft und analysiert wurde.

Die erhaltenen Stoffe waren fast immer amorph, ergaben einen sehr wechselnden Wassergehalt und zerstäubten in trockener Luft. Es erschien mir daher zur Charakterisierung der Verbindung hinreichend, das Verhältnis von Silicium und Natrium zu bestimmen, was in manchen Fällen ein brauchbares Resultat lieferte.

Nomenklatur der Kieselsäuren.

Wenn die chemische Konstitution jeder einzelnen Säure bekannt wäre, so liess sich eine definierende Nomenklatur aufstellen, so dass jeder Name schon das Gefüge der entsprechenden Verbindung anzugeben geeignet wäre. Im Augenblicke, da in der Mehrzahl der Fälle bloss die empirische Zusammensetzung ermittelt werden konnte, wird man sich mit einer provisorischen Namengebung begnügen müssen. Den beiden Anfangsgliedern der Orthokieselsäure und der Metakieselsäure werden hier diese Bezeichnungen belassen, im übrigen aber werden solche Namen gewählt, welche sich auf eines der Mineralien beziehen, aus denen die Säure gewonnen wurde. Demnach wird eine Säure als Leucitsäure, eine andere als Granatsäure, wieder eine andere als Albitsäure u. s. f. bezeichnet. Es ist dieselbe Art der Nomenklatur, welche

in der organischen Chemie akzeptiert wurde, als die Bezeichnungen Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure aufgestellt wurden.

Nunmehr folgen, der Höhe der Zusammensetzung nach geordnet, die bisher von mehrern Kieselsäuren erhaltenen Resultate.

Orthokieselsäure, SiO_4H_4,

berechnet $SiO_2 = 62{\cdot}63$, $H_2O = 37{\cdot}37$, Dichte $= 1{\cdot}576$.

Die Orthokieselsäure erscheint bei allmählicher Bildung in konzentrierter Salzsäure als ein kleisterartiger Absatz, der von Gelatine bedeckt ist. In verdünnter Salzsäure bildet sich nur Gelatine und beim Übermasse der verdünnten Salzsäure eine scheinbare Lösung. Das aus der gereinigten Orthokieselsäure erhaltene lufttrockene glasige bis pulverige Produkt wird durch Methylenblau schwarzblau gefärbt.

Zur Prüfung der früher angeführten Methode diente jene Kieselsäure, die beim Zusammentreffen des Siliciumtetrachlorids mit Wasser entsteht nach der Gleichung $SiCl_4 + 4H_2O = SiO_4H_4 + 4HCl$. Das das Produkt die Zusammensetzung der Orthokieselsäure darbieten werde, ist sehr wahrscheinlich. Die gereinigte Kieselsäure ergab folgende Tagesgewichte in Milligrammen:

g	4793		3590		2614		1828	⋮	1553		1493	1473
d		1203		976		786		275		60	20	

Hier liegt der Knickpunkt zwischen den Gewichten 1828 und 1553, und es ist $g_3 = 1828$, ferner $d_3 = 786$, $d_4 = 275$, $d_5 = 60$. Das Gewicht beim Knickpunkte berechnet sich nach (6):

$$G_w = 1{\cdot}828 - 786\frac{215}{726} = 1595{\cdot}3.$$

Da der Glühverlust beim Gewichte 1473 den Betrag von 461 ergab, so berechnet sich die Menge des Wassers beim Knickpunkte zu:

$$461 + 1595{\cdot}3 - 1473 = 583{\cdot}3,$$

also der Wassergehalt zu:

$$100\frac{583{\cdot}3}{1595{\cdot}3} = 36{\cdot}56\,\%.$$

Eine zweite Bestimmung nach derselben Methode gab $37{\cdot}23\,\%$.

Als mehrere gleiche Mengen der gereinigten feuchten Kieselsäure durch fünf bis zehn Tage einer Temperatur von 80° ausgesetzt und sodann dem vorbeschriebenen Trocknungsverfahren unterworfen wurden, ergaben sich Zahlen, die auf einen Wassergehalt von 28—20 % führten. Durch längeres Erwärmen wird demnach die Orthokieselsäure in andere Säuren von geringerm Wasserstoffgehalte umgewandelt.

Zu einer fernern Prüfung der Methode schien der Olivin geeignet, welcher hauptsächlich aus dem Silikate SiO_4Mg_2 besteht. Dieses wurde bisher als ein typisches Orthosilikat bezeichnet. Die daraus abzuleitende Säure könnte demnach Orthokieselsäure sein. Meine Versuche gaben jedoch bisher abweichende Resultate, weswegen ich die endgültige Bestimmung auf eine spätere Zeit verschieben musste.

Entscheidende Resultate lieferten mehrere Mineralien, deren empirische Zusammensetzung noch nicht die Ableitung von der Orthokieselsäure erkennen lässt. Ein solches ist der Natrolith, dessen Zusammensetzung durch $Si_3O_{12}Al_2Na_2H_4$ ausgedrückt wird. Die aus diesem erhaltene Säure bildet eine vollkommen klare Gallerte, die auch beim Eintrocknen klar bleibt. Schöne Kristalle von Grosspriesen in Böhmen lieferten eine Säure, die zu folgenden Zahlen führte:

g	3754	2945	2218	1676	⋮	1402	1342	1317
d	809	727	542	274		60	25	

Hier tritt der Knickpunkt zwischen 1676 und 1402 ein. Es ist $g_3 = 1676$, ferner $d_3 = 542$, $d_4 = 274$, $d_5 = 60$, wonach sich berechnet $G_w = 1435{\cdot}4$. Da nun der Glühverlust beim Gewichte 1317 den Betrag 432 erreicht, so ergibt sich für den Wassergehalt beim Knickpunkte 38·34%.

Der Natrolith ist demnach ein saures Salz der Orthokieselsäure.

Ein Salz, dessen chemische Konstitution ebenfalls noch nicht aus der kleinsten Formel abgeleitet werden kann, ist der Dioptas, SiO_4CuH_2. Die Bestimmung der entsprechenden Säure wurde mir durch die Liberalität der Herren P. von Groth und F. Grünling ermöglicht, welche mir ausreichendes Material dieses seltenen Minerales überliessen. Da der Dioptas bei der Zersetzung eine vollkommene Gallerte gibt, so war es von vornherein wahrscheinlich, dass dieselbe Orthokieselsäure sein werde. Die erhaltenen Zahlen sind:

g	3985	2834	1932	1227	⋮	1064	1032	1020
d	1151	902	705	163		32	12	

Der Knickpunkt liegt hier zwischen 1227 und 1064. Es ist $g_3 = 1227$, ferner $d_3 = 705$, $d_4 = 163$, $d_5 = 32$, wonach sich berechnet $G_w = 1089{\cdot}8$. Da der Glühverlust beim Gewicht 1020 den Betrag von 325·2 lieferte, so ergibt sich der Wassergehalt beim Knickpunkte zu 36·25%.

Der Dioptas ist demnach, wie schon Groth vermutete, ein saures orthokieselsaures Salz.

Ein besonderes Interesse bot die Untersuchung des Kieselzinkerzes, dessen Formel $SiO_5Zn_2H_2$ verschiedene Deutungen der Konstitution zulässt. Bei der Zersetzung bildet sich eine vollkommene Gallerte. Die gereinigte Säure lieferte die Zahlen:

g	4703	3407	2227	1381	⋮	1171	1136	1116
d	1296	1180	846	210		35	20	

Hier ist $g_3 = 1381$, ferner $d_3 = 846$, $d_4 = 210$, $d_5 = 35$, und es berechnet sich $G_w = 1198{\cdot}4$. Da der Glühverlust beim Gewichte 1116 die Zahl 374 ergab, so folgt für den Wassergehalt beim Knickpunkte 38·08%.

Eine zweite Bestimmung führte zu der Zahl 37·21%.

Aus dem Angeführten folgt, dass das Kieselzinkerz nicht, wie früher angenommen wurde, ein Metasilikat ist, sondern von der Orthokieselsäure sich ableitet.

An einer Quantität von 2067 mg wurde die Dichte der Orthokieselsäure beim Knickpunkte und der Temperatur von 17° zu 1·576 bestimmt.

Die in den vorstehend angeführten Versuchen erzielten Wasserbestimmungen 36·56, 37·23, 38·34, 36·25, 38·08, 37·21 ergeben Abweichungen von der berechneten Zahl 37·37 zwischen den Grenzen + 0·97 bis − 1·12%. Da für die zunächst in Betracht kommende Säure $Si_2O_7H_6$ sich 30·91% Wasser berechnen, so geht aus diesen Beispielen hervor, dass die Entscheidung darüber, ob eine Verbindung zu den Orthosilikaten zu rechnen sei, nach der angegebenen Methode möglich ist, obgleich derselben mehrere Fehler anhaften.

Metakieselsäure, SiO_3H_2,

berechnet $SiO_2 = 77{\cdot}02$, $H_2O = 22{\cdot}98$, Dichte = 1·813.

Die Metakieselsäure bildet sich bei der Zersetzung des entsprechenden Silikates durch konzentrierte Salzsäure als ein kleisterartiger Absatz, der von Gelatine bedeckt ist. In verdünnter Salzsäure bildet sich nur Gelatine, die beim Verdünnen mit Wasser zu einer pulverig-flockigen Masse wird, während ein Teil der Säure in scheinbare Lösung übergeht. Die gereinigte Säure zeigt unter dem Mikroskope kleine Ballen, in denen, wenngleich undeutlich, Splitter von der Form des ursprünglichen Pulvers erkennbar sind. Das lufttrockene pulverige Produkt wird durch Methylenblau stark berlinerblau gefärbt.

Eine Säure von der genannten Beschaffenheit wurde durch Zersetzung des Anorthits, $Si_2O_8Al_2Ca$, erhalten, wobei bis zu 3·5% des Siliciums in Lösung übergingen. Die erhaltene Säure lieferte die Zahlen:

g	2057	1377	704	⋮	643	639	639	
	680	673	61		4	0		

Der Knickpunkt liegt zwischen 704 und 643, und es ist $g_3 = 704$, ferner $d_3 = 673$, $d_4 = 61$, $d_5 = 4$, wonach $G_w = 646{\cdot}7$ sich ergibt.

Da der Glühverlust beim Gewichte 639 den Betrag von 140 liefert, so berechnet sich der Wassergehalt beim Knickpunkte zu 22·84%.

Zwei andere Bestimmungen an lufttrockener Säure führten auf 23·12 und 23·72%. Die Dichte beim Knickpunkte und bei 17° wurde zu 1·813 bestimmt.

Der Anorthit wäre demnach als ein Metasilikat zu betrachten.

Die erhaltene Metakieselsäure wurde drei Tage bei einer Temperatur von ca. 30° mit verdünnter Natronlauge in der früher angegebenen Weise behandelt. Die erhaltene Lösung lieferte nach dem Eintrocknen eine glasähnliche durchscheinende Masse, die nach einigen Tagen grobstrahlig kristallinisch erschien. Daraus wurden erhalten 120 mg SiO_2 und 114 $NaCl$, was dem Verhältnis $Si_{1·02} : Na$ entspricht. Demnach scheint ein kristallisierbares saures Metasilikat zu entstehen.

Leucitsäure, $Si_2O_6H_4$,

berechnet $SiO_2 = 77·02$, $H_2O = 22·98$, Dichte = 1·834, 1·809.

Die durch Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Säure löst sich nur zum geringen Teile in Salzsäure. Sie besteht aus isotropen Splittern von der ursprünglichen Form des angewandten Mineralpulvers. Die gereinigte lufttrockene Säure färbt sich durch Methylenblau hell berlinerblau.

Das aus Leucit, dessen Formel Si_2O_6AlK ist, erhaltene Produkt war pulverig. Von dem gesamten Silicium des Minerales waren kaum 2% in Lösung übergegangen. Die Säure lieferte beim Trocknen die Zahlen:

g	3968		2555		1190	⋮	1108		1106	1105
d		1413		1365		82		2	1	

Der Knickpunkt liegt zwischen 1190 und 1108, und es ist $g_3 = 1190$, $d_3 = 1365$, $d_4 = 82$, $d_5 = 2$, woraus $G_w = 1109·5$ sich ergibt. Da der Glühverlust beim Gewichte 1105 den Betrag von 247 lieferte, so berechnet sich für den Knickpunkt der Wassergehalt zu 22·70%.

Zwei andere Bestimmungen an der lufttrockenen Säure gaben 23·55 und 22·17%.

Die Dichte am Knickpunkte wurde zu 1·834 bestimmt. Die mit Natronlauge drei Tage lang in Berührung gebliebene Säure wurde zum Teil gelöst. Das Filtrat ergab 714 mg Siliciumdioxyd gegen 640 Chlornatrium, was dem Verhältnis $Si_{1·08} : Na$ entspricht.

Die Leucitsäure hat dieselbe empirische Zusammensetzung wie die Metakieselsäure und liefert mit einer solchen Menge von Natronlauge behandelt, dass ein Teil der Säure ungelöst bleibt, eine Lösung, die dasselbe Verhältnis von Si und Na ergibt. Der Unterschied beider

beruht darin, dass die Leucitsäure nicht als Gallerte auftritt und nach dem Trocknen durch Methylenblau viel weniger intensiv gefärbt wird. Demnach ist wohl anzunehmen, dass der Leucitsäure die höhere Zusammensetzung zukommt.

Ein ähnliches Resultat, wie das vorgenannte Mineral, gibt der Serpentin, welcher wesentlich aus der Verbindung $Si_2O_9Mg_3H_4$ besteht. Bei der Zersetzung desselben ging ein kleiner Teil des Siliciums, 1·5—4%, in Lösung über. Die erhaltene Säure besteht aus isotropen Splittern. Dieselbe lieferte die Zahlen:

g	4546		3187		1837	⋮	1012		987		984	
d		1359		1350		825		25		3		

Hier ist $g_3 = 1837$, $d_3 = 1350$, $d_4 = 825$, $d_5 = 25$, woraus $G_w = 1022$ sich berechnet. Da der Glühverlust bei 984 den Betrag 194 liefert, so ergibt sich der Wassergehalt zu 22·70%.

Fernere Bestimmungen führten zu den Zahlen 23·02 und 22·43. An 1022 der Säure wurde die Dichte beim Knickpunkte zu 1·809 bestimmt, was von der für die Leucitsäure erhaltenen Zahl abweicht. Die Entscheidung darüber, ob eine Verschiedenheit beider besteht, bleibt fernern Versuchen vorbehalten. Bei der Behandlung der aus dem Serpentin erhaltenen Säure mit Natronlauge wurde eine Lösung erhalten, die 123 mg SiO_2 gegen 118 $NaCl$ lieferte, was dem Verhältnis $Si_{1·01} : Na$ entpricht. Die lufttrockene Säure wird durch Methylenblau schwach gefärbt, schwächer als die aus Leucit erhaltene.

Der Serpentin ist gemäss der Ableitung von der Säure $Si_2O_6H_4$ als ein gleichzeitig basisches und saures Salz $Si_2O_6(MgOH)_3H$ anzusehen.

Granatsäure, $Si_3O_8H_4$,

berechnet $SiO_2 = 83·05$, $H_2O = 16·95$, Dichte = 1·910.

Bei der Zersetzung der hierher gehörigen Mineralien wurde längere Zeit, bis etwa drei Wochen und eine Temperatur von ungefähr 70° angewandt. Dabei ging nur ein sehr geringer Teil, ca. 0·2% des gesamten Siliciums in Lösung über. Die erhaltene Säure scheidet sich in kleinflockiger, oft wollähnlicher Form ab. Die Flocken erscheinen unter dem Mikroskope als rundliche, aus kleinen Körnchen zusammengesetzte Ballen. Die reine lufttrockene Säure wird durch Methylenblau blass bis hellblau gefärbt.

Da die Orthokieselsäure durch langdauernde Erwärmung auf 80° sich in ein Gemenge verwandelt, in dem wasserstoffärmere Säuren enthalten sind, so besteht die Gefahr, auch hier durch Anwendung einer

höhern Temperatur nicht die ursprüngliche, sondern eine anders zusammengesetzte Säure zu erhalten. Im vorliegenden Falle kommt aber in Betracht, da ja eine höher zusammengesetzte Säure zu erwarten ist, dass diese Säuren weniger geneigt sind, Wasser abzugeben, als die niedrig zusammengesetzten; ferner ist zu bemerken, dass die hierher gehörigen Mineralien verschieden lange Zeiträume zu ihrer Zersetzung beanspruchen: es müssten sich daher erheblich verschiedene Endresultate herausstellen, wenn bei der angewandten Temperatur eine Abspaltung vom Wasser einträte. Letzteres ist aber, wie die anzuführenden Zahlen dartun, keineswegs der Fall, weshalb es mir sehr wahrscheinlich ist, dass trotz der etwas höhern Zersetzungstemperatur die Kieselsäure in der normalen und ursprünglichen Zusammensetzung erhalten wird.

Die Mineralien, welche die oben genannte Säure lieferten, haben, abgesehen von den isomorph beigemischten Ferriverbindungen, folgende Zusammensetzung, welcher der beobachtete Glühverlust der daraus gewonnenen Säure beigesetzt ist:

Grossular,	$Si_3O_{12}Al_2Ca_3$,	Glühverlust der Säure	16·40
Epidot,	$Si_3O_{12}Al_2Ca_2H$	„ „ „	17·45
Zoisit	$Si_3O_{12}Al_2Ca_2H$	„ „ „	16·59
Prehnit	$Si_3O_{12}Al_2Ca_2H_2$	„ „ „	17·65

Zum Belege mögen die für zwei der genannten Verbindungen erhaltenen Zahlen angeführt werden:

Epidot:

g	4673	3313	1990	⋮	1013	969	965
d	1360	1323	977		44	4	

wonach $g_3 = 1990$, $d_3 = 1323$, $d_4 = 977$, $d_5 = 4$. $G_w = 1024·8$. Der Glühverlust bei 965 beträgt 118.

Prehnit:

g	4614	2995	1472	⋮	1016	1012	1011
d	1619	1523	456		4	1	

wonach $g_3 = 1472$, $d_3 = 1523$, $d_4 = 456$, $d_5 = 4$. $G_w = 1018·8$, Der Glühverlust bei 1011 beträgt 172.

Die genannten vier Verbindungen wären demnach als Silikoaluminate anzusehen, unter welchen der Prehnit als das saure Salz $Si_3O_8 . Ca_2Al_2O_4 . H_2$ sich darstellt, während im Grossular statt des Wasserstoffs Ca, m Epidot und Zoisit die Gruppe $AlOH$ eintritt. Aus der Trocknungskurve der Granatsäure ergibt sich, dass nach Verlust des mechanisch beigemengten Wassers die Abspaltung von Wasser nur langsam vorschreitet, also die lufttrocken gewordene Säure wenigstens in der ersten Zeit noch die normale Zusammensetzung besitzt, und dies dürfte für alle höher zusammengesetzten Kieselsäuren gelten.

Albitsäure, $Si_3O_7H_2$,

berechnet $SiO_2 = 90{\cdot}96$, $H_2O = 9{\cdot}04$, Dichte $= 2{\cdot}043$.

Die Albitsäure geht bei der Zersetzung des Albits, dessen Zusammensetzung durch Si_3O_8AlNa ausgedrückt wird, nur zum geringen Teil in Lösung über. Die Zersetzung erfolgt sehr langsam. Auch bei der kleinen Menge von ca. 500 mg dauerte dieselbe bei einer Temperatur von 70° ungefähr 500 Stunden. Das erhaltene Produkt erscheint pulverig und besteht aus isotropen Splittern von der Form des angewandten Mineralpulvers. Die reine lufttrockene Säure ergab einen Glühverlust von 9·98% und nach dem Trocknen über Chlorcalcium nach einem Tage 8·89%. Sie ist also schon luftbeständig. Die Dichte von 2·043 ist aus jener von 1·933 berechnet, die an der aus Labradorit erhaltenen Säure beobachtet wurde.

Die im vorigen angeführten Beispiele:

Orthokieselsäure,	SiO_4H_4,	entsprechend	37·37%	H_2O
Metakieselsäure,	SiO_3H_2,	„	22·98	„
Leucitsäure,	$Si_2O_6H_4$,	„	22·98	„
Granatsäure,	$Si_3O_8H_4$,	„	16·95	„
Albitsäure,	$Si_3O_7H_2$,	„	9·04	„

denen ich später noch mehrere zuzufügen gedenke, sind, wie ich glaube, geeignet, die Annahme zu bekräftigen, dass durch Zersetzung mittels Salzsäure aus den natürlichen Silikaten jene Kieselsäuren erhalten werden, von denen sich diese Verbindungen ableiten.

Wien, im Juli 1905.

Referate.

35. Über den Ursprung des Sodaliths der Syenite von St. J. Thugutt (Centralbl. f. Min. 1905, 86—89). Der Verf. weist Fälle nach, in denen der Sodalith der Eruptivgesteine nicht nachträglich durch die Einwirkung von Wasser sich in denselben gebildet hat, sondern bei dem Erstarrungsprozess selbst entstand. Künstlich lässt sich der umgekehrte Prozess, nämlich eine Spaltung des Minerals in Natrolith, Natriumaluminat und Chlornatrium durch überhitztes Wasser erzielen.

E. Sommerfeldt.

---

36. Über ein neues Mikroskopmodell und ein „Planimeterokular" zur geometrischen Gesteinsanalyse von J. Hirschwald (Centralbl. f. Min. 1904, 626—633, 4 Fig.). Das neue Mikroskopmodell ist für eine gleichzeitige Drehung beider Nikols eingerichtet, und zwar bedingt diese Einrichtung — durch welche die Drehung des Objekts bei vielen Beobachtungen im polarisierten Licht mit Vorteil ersetzt wird — hier nicht, wie bei den ältern Modellen, eine Verkleinerung des Gesichtsfeldes. Gleichzeitig wird ein Okular beschrieben, welches die relative Menge der Mineralbestandteile innerhalb eines Gesteins ziemlich genau quantitativ abzuschätzen gestattet. Zum Schluss weist der Verf. auf ein für die Messung ebener Winkel an miskroskopischen Kristallen geeignetes Instrument hin.

E. Sommerfeldt.

---

37. Über Lösungskörper und Lösungsgeschwindigkeiten beim Calcit von V. Goldschmidt und Fr. E. Wright (Neues Jahrb. f. Min. Beil. **18**, 335—376. 1904. 6 Taf. 4 Textfig.). Die Auflösung von Kalkspatkugeln in Säuren führt zunächst die Bildung von Ätzfiguren, sodann den Übergang der Kugel in eine polyederähnliche Kombination von „abbauenden Formen" herbei. Die Lage dieser durch die Lösung entstehenden Flächen verschiebt sich mit dem Fortschritt des Ätzungsprozesses, entspricht aber stets der Symmetrie der Kristallsubstanz. Die Verf. bestimmen durch goniometrische Messungen diese Lösungskörper nebst ihren verschiedenen Übergängen und untersuchen die Lösungsgeschwindigkeiten von Kalkspatkugeln in verschiedenen Lösungsmitteln, besonders in Salpeter- und Salzsäure.

Hieraus werden verschiedene Schlüsse über die kristallographische Struktur und die Formenentwicklung beim Wachstum des Kalkspats gezogen.

E. Sommerfeldt.

---

38. Beiträge zur kristallographischen Kenntnis des Quarzes von G. Lincio (Neues Jahrb. f. Min. **18**, 155—179. 4 Taf. 1 Textfig. 1904). An einem bisher nicht beobachteten Quarzvorkommen liessen sich neun neue Formen beobachten; auch wird an der Hand einer gnomonischen Projektion die Bedeutung

derselben für die Formenentwicklung des Quarzes klargelegt, welche auch durch ein Projektionsbild der Gesamtheit der Quarzformen erläutert wird.

E. Sommerfeldt.

---

39. Über Astrolith, ein neues Mineral von R. Reinisch (Centralbl. f. Min. 1904, 108—115. 1 Fig.). In Diabasstoffen beobachtete der Verf. ein Silikat, dessen optische und chemische Eigenschaften von den bisher bekannten Mineralien abweichen. Das von Verunreinigungen nicht ganz befreibare Analysenmaterial führte auf die Zusammensetzung: $(Al_2Fe_2)Fe6(NaK)_2(SiO_3)_5H_2O$. Demnach wäre „Astrolith" ein sich ähnlich wie der Laubanit von fünf Molekülen Metakieselsäure ableitendes Silikat. *E. Sommerfeldt.*

---

40. Über das Anfärben von Silikaten mit Teerfarbstoffen von W. Suida (Tschermaks min. u. petr. Mitt. **23**, 534—535. 1904). Die sauern Silikate nebst Augit lassen mit basischen Teerfarbstoffen sich kräftig anfärben, während die neutralen, basischen oder Kristallwasser enthaltenden Silikate keinen Farbstoff oder nur ganz unbedeutende Mengen desselben festhalten. Durch Glühen wird das Anfärbungsvermögen zerstört, dasselbe dürfte demnach nicht in physikalischen, sondern in chemischen Prozessen seine Ursache haben. *E. Sommerfeldt.*

---

41. Eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform von G. Tschermak (Tschermaks min. u. petr. Mitt. **23**, 393—403. 1903). Der Verf. zählt eine Reihe von Beispielen auf, in denen der Symmetriegrad einer kristallisierten Substanz sich zu ihrer chemischen Konstitutionsformel in Analogie setzen lässt; z. B. enthält das tetragonale Ammoniumbiborat vier Moleküle, das hexagonale Nickelplatinchlorid sechs Moleküle Kristallwasser.

Ref. erblickt bei allen derartigen statistischen Zusammenstellungen (die vielleicht zuerst in R. Grassmanns „Gebäude des Wissens" begonnen wurden) eine Schwierigkeit darin, dass die Perioden 5 und 7 in den chemischen Formeln äusserst häufig zum Ausdruck kommen, in dem kristallographischen Symmetriegrad hingegen niemals. Auf welche Symmetriegruppe sollte z. B. die fünffache Hydratationsstufe des Kupfer- oder die siebenfache des Eisensulfats hinweisen?

E. Sommerfeldt.

---

42. Neuere Ergebnisse der metallurgischen Forschung von H. v. Jüptner (Tschermaks min. u. petr. Mitt. **23**, 180—195. 1904). Der Verf. erläutert in elementarer Form die Bedeutung der Begriffe: feste Lösung, eutektisches Gemenge, Gleichgewichtsdiagramm für das Studium der Legierungen und Schlacken. Auch auf die Fälle, welche ein zwischen den Komponenten bestehender Isomorphismus bedingt, wird kurz eingegangen. *E. Sommerfeldt.*

---

43. Eine neue Untersuchungsweise sphärolithischer Bildungen von B. Popoff (Tschermaks min. u. petr. Mitt. **23**, 153—179. 2 Taf. 2 Fig. 1904). Die kugeligen Absonderungsgebilde, welche bei der Erstarrung von Ergussgesteinen häufig entstehen, können — wie der Verf. zeigt — zwei verschiedene Typen aufweisen; bei der einen Art schreitet das Wachstum von dem Zentrum nach der Peripherie fort, bei der andern bildet sich umgekehrt zuerst eine Hülle, inner-

halb deren die Erstarrung im Zentrum endigt. Ausser der eingehenden Behandlung der natürlichen Vorkommen werden derartige sphärolithische Bildungen vom Verf. auch künstlich erzeugt und besonders die Schwefelsphärolithe ausführlich untersucht. *E. Sommerfeldt.*

---

44. Über das Achsenverhältnis und die chemische Zusammensetzung einiger Titaneisen von G. Doby und G. Melczer (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 526—540. 6 Fig. 1904). In der Abhandlung werden mehrere Vereinfachungen und Verbesserungen zur Analyse der Titaneisen angegeben und die Isomorphieverhältnisse dieser Körpergruppe kristallographisch sowie chemisch untersucht. Es zeigt sich, dass die Länge der kristallographischen Hauptachse in gleichem Sinne, das spezifische Gewicht dagegen im reziproken Sinne mit dem Gehalt der Titansäure bei den Mischkristallen sich ändert. *E. Sommerfeldt.*

---

45. Beiträge zur Kristalldiagnose der Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen von F. M. Jaeger (Zeitschr. f. Kryst. **39**, 541—576. 31 Fig. 1904). An einer grossen Zahl von Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen, die von Werner, Jörgensen, teils auch von Erdmann dargestellt wurden, bestimmte der Verf. die Kristallformen, spezifischen Gewichte, topischen Achsenverhältnisse und auch die kristalloptischen Eigenschaften (was jedoch infolge der starken Lichtabsorption der Verbindungen nicht bei sämtlichen möglich war). Es zeigte sich die Gesetzmässigkeit, dass die kristallographische Symmetrie in dieser Körperklasse abnimmt, wenn man von der Luteo- zur Purpureo-, dann zur Praseoreihe übergeht, und dass gleichzeitig die Neigung zur Bildung von Grenzformen, die einer höhern Symmetrie nahekommen, sich steigert. Die Kristallbestimmungen sprechen mehr für die Wernersche Auffassung über die Konstitution der Verbindungen, als für diejenige von Blomstrand. *E. Sommerfeldt.*

---

46. Optische Untersuchungsmethode von F. Becke (Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Kl. Wien **75**, 55—95. 4°. 27 Fig. 1904). Der Verf. beschreibt eine Reihe von mikroskopischen Bestimmungsmethoden der Mineralien, welche auf Beobachtungen im parallelen und konvergenten polarisierten Licht beruhen. Auch wird für die Erscheinungen eine eingehende theoretische Ableitung gegeben, welche durch Einführung der optischen Geschwindigkeitsellipsen und ihrer orthogonalen Projektionen (der „Skiodromen") gegenüber den sonstigen Beweismethoden der Kristalloptik sehr vereinfacht erscheint. *E. Sommerfeldt.*

---

47. Das elektrische Leitvermögen von Lösungen in Methylalkohol in der Nähe ihrer kritischen Temperatur. I. und II. von Charles A. Kraus (Phys. Rev. **18**, 40—56 u. 89—103. 1904). Das Hauptziel dieser Untersuchung war, das Leitvermögen von Lösungen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punkts zu bestimmen und die Beziehung zu ermitteln zwischen der Dichte des Lösungsmittels und dem Leitvermögen der Lösung oberhalb jenes Punkts. Methylalkohol wurde aus dem Grunde als Lösungsmittel gewählt, weil das Leitvermögen seiner Lösungen oberhalb des kritischen Punkts erheblich grösser ist als das aller an-

dern bisher untersuchten Lösungen. In einigen Fällen beträgt das Leitvermögen der methylalkoholischen Lösungen gerade oberhalb der kritischen Temperatur halbsoviel wie das derselben Lösungen bei gewöhnlichen Temperaturen. Es mag im Zusammenhang damit daran erinnert werden, dass die Dichte des Lösungsmittels unter denselben Bedingungen nur etwa ein Drittel ist von der bei gewöhnlichen Temperaturen. Als Elektrolyt wurde Kaliumjodid benutzt. Die Lösungen dieses Stoffs leiten bei höhern Temperaturen erheblich besser als vor dem Erhitzen. Diese Zunahme erreicht jedoch bald ihr Ende, und es findet keine weitere Änderung mehr statt. Die Natur der Veränderung ist nicht ermittelt worden.

Das Maximum des Leitvermögens methylalkoholischer Lösungen liegt in der Nähe von 150°. Enthielt die Röhre so viel Lösung, dass der Meniskus an der Spitze der Röhre verschwindet, so ergab sich, dass eine starke Änderung des Temperaturkoeffizienten in der Nähe des kritischen Punkts statthat. 0·2° unter der kritischen Temperatur hat der Temperaturkoeffizient, welcher negativ ist, den Wert von 50%, während er 0·1° über der kritischen Temperatur nur 13% von dem Leitvermögen bei der kritischen Temperatur beträgt. Eine ähnliche Änderung tritt ein, wenn die Röhre so viel Lösung enthält, dass beim kritischen Punkt der Meniskus im untern Teil der Röhre verschwindet. In diesem Falle wurde der Inhalt der Röhre aber nicht gemischt. Der Einfluss der Diffusion, welcher bei der kritischen Temperatur sehr langsam erfolgt, macht sich so geltend, dass die tatsächlich beobachteten Erscheinungen abgeschwächt werden. Es ist beachtenswert, dass sowohl ober- wie unterhalb des kritischen Intervalls der Temperaturkoeffizient sehr nahe konstant ist im Vergleich mit der Veränderlichkeit in diesem Gebiet.

Die Beziehung zwischen der Dichte des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung wird durch Kurven für Temperaturen von 5 und 10° oberhalb der kritischen illustriert. Es ist sehr bemerkenswert, dass die Zunahme des Leitvermögens, die durch die Zugabe einer gewissen Menge des Lösungsmittels bewirkt wird, sehr stark mit der Dichte des Lösungsmittels ansteigt. Die Zugabe einer solchen Menge Lösungsmittel, die eine bestimmte Änderung des Leitvermögens bei einer Dichte von 0·127 bedingt, bewirkt eine annähernd fünfzigmal so grosse Änderung, wenn die Dichte 0·251 ist.

Die Leitfähigkeitstemperaturkurven zeigen eine starke Veränderlichkeit mit der Dichte des Lösungsmittels. Bei der Dichte 0·127 ist die Kurve praktisch eine gerade Linie. Bei der Dichte 0·20, gerade oberhalb des kritischen Punkts, ist die Kurve stark gekrümmt; bei der Dichte 0·250 ist die Kurve wieder gerader. Es wird der Nachweis geliefert, dass der Dampf bei einer 8° unterhalb des kritischen Punkts liegenden Temperatur erhebliche Mengen von Salz löst.

C. A. Kraus.

---

48. Die spezifische Wärme organischer Flüssigkeiten und deren Lösungswärme in organischen Lösungsmitteln von J. Wallace Walker und James Henderson (Trans. Roy. Soc. Can. 8. Sec. III. 105—112. 1902). Die Verff. heben hervor, dass die Lösungswärme bisher hauptsächlich für den Fall der Auflösung von Elektrolyten in Wasser bestimmt worden ist, in welchem besondere Komplikationen sowohl durch die Ionenbildung wie durch mögliche Veränderungen des Associationszustands des Lösungsmittels selbst hinzutreten. Aus diesem Grunde

untersuchten sie solche Stoffe, bei denen alle störenden Einflüsse grösstenteils eliminiert sind. Es wird gezeigt, dass die Auflösung von Alkoholen und einigen andern associierten Flüssigkeiten in Wasser mit einer positiven und ziemlich grossen Wärmetönung verbunden ist, während sie für nichtassociierte organische Verbindungen, wie Benzol und Toluol, negativ und sehr klein ist. Die Lösungswärmen der Alkohole ineinander sind sehr klein und positiv, und die von Alkoholen in Benzol und Toluol negativ und ziemlich gross. Aus den Resultaten scheint hervorzugehen, dass die Wärmetönungen mit Veränderungen der Association einer der Flüssigkeiten verknüpft sind. Es wird aber betont, dass diese Beziehung nicht allgemein gilt, denn Aceton gibt, obgleich es associiert ist, beim Auflösen in Essigester keine Wärmetönung, während sich Anilin, welches nicht associiert ist, in Benzol unter Absorption einer beträchtlichen Wärmemenge löst. Es werden noch einige andere Ausnahmen erwähnt. — Die Verff. haben die spezifischen Wärmen einer beträchtlichen Anzahl von Verbindungen und Lösungen bestimmt, mit deren Hilfe die Lösungswärmen quantitativ ermittelt werden können. Auf diese Weise ist die molekulare Lösungswärme von Methyl- und Äthylalkohol in Benzol, Toluol, Metaxylol, Äthylacetat und Chlorbenzol bestimmt worden. Die Lösungswärme des Methylalkohols ist nahezu gleich für die drei ersten Lösungsmittel, sie weicht aber stark ab von derjenigen in Chlorbenzol. Dasselbe gilt auch für Äthylalkohol, dessen Lösungswärme grösser ist als die des Methylalkohols. Die Lösungswärme des Äthylalkohols ist für die Lösungsmittel: Benzol, Toluol, Nitrobenzol und Phenetol in einem erheblichen Konzentrationsbereich bestimmt worden. Die Werte für Benzol und Toluol sind nicht sehr verschieden und nähern sich einander etwas mit wachsender Verdünnung, die Werte für Nitrobenzol und Phenetol sind dagegen sehr verschieden, sowohl untereinander, wie von denen in Benzol und Toluol. Die Verff. schliessen, dass die Wärmetönungen, welche man mit den Lösungen der Alkohole beobachtet, wahrscheinlich nicht auf Dissociation von Molekülkomplexen zurückgeführt werden können.

C. A. Kraus.

---

49. Die Potentialgefällemethode zur Bestimmung des Widerstands eines in Bewegung befindlichen Elektrolyten (Trans. Roy. Soc. Can. **8**, Sec. III. 135—140. 1902). **Über den Widerstand eines hydratisierten Elektrolyten und die Beziehung zur Dichtekonzentrationskurve** von H. T. Barnes und Guy W. Johnson (Trans. Roy. Soc. Can. **9**, Sec. III. 31—35. 1903). In der ersten Arbeit ist das Leitvermögen einer Lösung von Magnesiumchlorid untersucht worden mit der Absicht, zu sehen, ob eine Beziehung zwischen den Unregelmässigkeiten in der Konzentrationsdichtekurve und dem Leitvermögen der Lösungen besteht. Zur Messung des Widerstands der Lösung wurde eine Potentialgefällemethode benutzt, über die das Nähere im Original nachzusehen ist. In der Konzentrationsdichtekurve für Magnesiumchlorid treten zwei (nicht besonders ausgeprägte) Knickpunkte auf. Obwohl die Leitvermögendichtekurve ähnliche Unregelmässigkeiten aufweist, ist dennoch eine Beziehung zwischen beiden nicht sicher erwiesen.

In der zweiten Abhandlung werden gleichartige Messungen mit Kaliumchlorid und -sulfat mitgeteilt. Die Konzentrationsdichtekurve für Kaliumsulfat zeigt einen ausgesprochenen Knick, welcher zwei Molekülen Wasser entspricht; in der Leitfähigkeitskurve tritt keinerlei Unregelmässigkeit auf. Kaliumchlorid

zeigt ähnliche Ergebnisse. Die Verff. schliessen daher, dass die gesuchte Beziehung nicht besteht. *C. A. Kraus.*

---

50. Über die spezifische Wärme von Kristallwasser von Nevil Norton Evans (Trans. Roy. Soc. 8, Sec. III, 121—125. 1902). Der Verf. hat eine elektrische Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme von festen Stoffen mit der Absicht ausgearbeitet, die spezifische Wärme von Kristallwasser zu bestimmen. Es wird angegeben, dass dieselbe für viele hydratisierte Salze gleich der des Eises ist. Der Apparat wird noch vervollkommnet, und es soll später darüber mitgeteilt werden. *C. A. Kraus.*

---

51. Über den absoluten Wert des mechanischen Wärmeäquivalents von H. T. Barnes (Trans. Roy. Soc. Can. 8, Sec. III, 141—142. 1902). Der Verf. vergleicht kurz die von verschiedenen Experimentatoren erhaltenen Werte für das mechanische Wärmeäquivalent und kommt zu dem Schluss, dass der wahrscheinlichste Wert $4{\cdot}1832 \cdot 10^7$ Erg. ist. Als Einheit ist die 16°-Kalorie (15·5—16·5°) angenommen worden. *C. A. Kraus.*

---

52. Über den Cooper-Hewitt-Quecksilberunterbrecher von George W. Pierce (Proc. Am. Acad. **39**, 389—412. 1904). Der Verf. hat den Quecksilberunterbrecher mit der Absicht studiert, den Grund für seine Wirksamkeit zu ermitteln. Es ergab sich durch Bestimmung der Induktion zwischen zwei Drahtschlingen, dass die zwischen den Strömen überströmende Energie viermal so gross ist, wenn ein Quecksilberunterbrecher, als wenn eine Iridiumfunkenstrecke benutzt wird. Diese grössere Wirksamkeit wird der raschern Herstellung des Widerstands in dem Quecksilberunterbrecher zugeschrieben. Durch eine photographische Methode wird gezeigt, dass die „Kugel durch die aufgespeicherte Wirkung einer Anzahl von Entladungen nicht leitend gemacht wird, wodurch aufeinanderfolgende Entladungen abgeschwächt würden." Darin besteht der wesentliche Vorteil dieses Unterbrechers über die Funkenstrecke in der Luft. An Photographien zeigt der Verf., dass die Natur der Entladungen im Quecksilberunterbrecher genau die gleiche ist wie im Quecksilberbogen, nur besteht der Unterschied, dass der Strom bei ersterm einige schnelle Umkehrungen erfährt. Über der Anodenfläche tritt schwaches Erglühen ein, und an der Kathode tritt ein heller Lichtpunkt auf. Der Widerstand eines Quecksilberunterbrechers wurde kalorimetrisch bestimmt, und es werden einige Anwendungen des Unterbrechers für die Untersuchung von Resonanzsystemen gemacht. *C. A. Kraus.*

---

53. Eisensalze in Voltameterlösungen von J. M. Bell (Journ. Phys. Chem. 7, 652—655. 1903). Nach Elbs soll die Anwesenheit von Salzen eines Metalls, von welchem mehrere Valenzstufen existieren, in der Lösung eines Knallgascoulometers vermieden werden, da die entwickelte Gasmenge erheblich unter den theoretischen Wert herabgedrückt wird. Dies wird auf den Verbrauch von Sauerstoff und Wasserstoff zur Oxydation und Reduktion des Salzes an der Anode, resp. Kathode zurückgeführt. Der Verf. hat die Angabe von Elbs experimentell begründet und ferner gezeigt, dass nur eine geringe Verminderung der Brauchbarkeit eines Kupfercoulometers beobachtet wird, wenn man der Lösung Ferrosulfat zusetzt. *C. A. Kraus.*

---

54. Die Beziehungen der physikalischen Chemie zur Physik und Chemie von J. H. van't Hoff (Journ. Phys. Chem. **9**, 81—89. 1905). In diesem Vortrag, welcher vor der Abteilung für physikalische Chemie auf dem internationalen Kongress in St. Louis gehalten wurde, gab der Redner eine Übersicht über die Entwicklung unserer Ansichten über Materie und Affinität vom naturwissenschaftlichen Standpunkte. Der Inhalt desselben kann nicht auszugsweise mitgeteilt werden. *C. A. Kraus.*

---

55. Physikalische Chemie im Dienste der Agrikultur von F. K. Cameron (Journ. Phys. Chem. **8**, 637—647. 1904). Der Verf. bespricht in dieser Abhandlung die agrikulturchemischen Probleme, die bisher durch die Anwendung physikalisch-chemischer Gesetze und Methoden gelöst worden sind. Es wird auf die Wichtigkeit der weitern Entwicklung in dieser Richtung hingewiesen. *C. A. Kraus.*

---

56. Ein Modell zur Demonstration der Hittorfschen Theorie der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von Frederick H. Getman (Science **21**, 153—155. 1904). Durch diese Vorrichtung kann die Bewegung der Ionen demonstriert werden. Farbige Kugeln aus Holz, welche auf einem geeigneten Gestell montiert sind, ersetzen die gebräuchliche graphische Darstellung. Mit diesem Modell kann Zeit sowohl für den Lehrer, wie für den Lernenden gespart werden. *C. A. Kraus.*

---

57. Bestimmung der relativen Geschwindigkeiten der Ionen des Silbernitrats in Gemischen von Alkoholen und Wasser und über die Leitfähigkeit derartiger Gemische von Harry C. Jones und H. P. Bassett (Am. Chem. Journ. **32**, 409—445. 1904). Diese Untersuchung wurde durch die Resultate der Untersuchung von Jones und Lindsay veranlasst, welche gefunden haben, dass das Leitvermögen von Lösungen gewisser Salze in Gemischen von Alkoholen und Wasser kleiner als das der Lösungen in den beiden reinen Lösungsmitteln ist. Es werden die frühern Arbeiten über Ionenbeweglichkeiten besprochen und die Ergebnisse von Versuchen über das Leitvermögen von Silbernitrat in Gemischen von Äthyl-, resp. Methylalkohol und Wasser mitgeteilt. Die Messungen sind bei 0 und 25° ausgeführt worden. In Gemischen von Äthylalkohol und Wasser tritt bei 25° kein Minimum in der Leitfähigkeitszusammensetzungskurve auf, obwohl bei 0° ein Minimum angedeutet ist. Mit Gemischen von Methylalkohol und Wasser wird bei beiden Temperaturen ein Minimum zwischen 50 und 100% Alkohol beobachtet. Das Minimum verschiebt sich nach einem höhern Gehalt an Alkohol mit zunehmender Konzentration der Lösung und mit steigender Temperatur.

Es wird ferner der Apparat beschrieben, mit welchem die relative Wanderungsgeschwindigkeit des Nitrations in einer Silbernitratlösung bestimmt wurde. Wegen der Einzelheiten muss indessen auf das Original verwiesen werden. Die Versuche wurden mit Lösungen von 0, 25, 50, 75 und 100% Methylalkohol ausgeführt. Es ergab sich, dass die relative Geschwindigkeit des Anions einen Maximalwert hat für 50% Alkohol, während sie für dieselbe Zusammensetzung bei 0° einen kleinsten Wert hat. Die Lösungen waren 0·1-normal. Die Verff.

erklären diese Erscheinungen unter Bezugnahme auf die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der Ionen und der Zähigkeit der Lösungsmittel.

C. A. Kraus.

---

58. Die Untersuchung über das Leitvermögen gewisser Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel. Beziehungen zwischen Leitvermögen und Zähigkeit von Harry C. Jones und Charles G. Caroll (Am. Chem. Journ. **32**, 521—583. 1904). Die Verff. untersuchten die Eigenschaften gemischter Lösungsmittel, um die noch dunklen Verhältnisse über die stattfindenden Veränderungen näher aufzuklären. Die Messungen des Leitvermögens wurden an den reinen Lösungsmitteln ($CH_3.OH$ und H_2O) wie an Gemischen mit 25, 50 und 75% Methylalkohol ausgeführt. Natriumjodid zeigt bei 0 und 25° ein Minimum zwischen 50 und 75% Alkohol; die Lage des Minimums hängt sowohl von der Konzentration des Salzes, wie von der Temperatur ab. Kadmiumjodid weist ein minimales Leitvermögen in den konzentriertern Lösungen bei 0° auf, aber nicht bei 25°. Calciumnitrat zeigt weder bei 0, noch bei 25° ein Minimum. Das Leitvermögen von Salzsäure wurde in Gemischen mit 50—100% Alkohol bestimmt, indessen sind die Resultate sehr unregelmässig, und dasselbe gilt für Lösungen von Natriumacetat in Gemischen von Essigsäure und Wasser.

Es ergab sich, dass in Gemischen von Methylalkohol und Wasser der Grenzwert des äquivalenten Leitvermögens bei höhern Konzentrationen erreicht wird als für die Lösungen in den reinen Lösungsmitteln. Diese Erscheinung ist speziell für Gemische mit 50% Alkohol am deutlichsten ausgeprägt. Für eine Anzahl von Salzen wurde der Grenzwert des Leitvermögens in einem derartigen Gemisch bestimmt, und damit wurde der Dissociationsgrad berechnet. Die Resultate ergaben, dass der Dissociationsgrad in dem Gemisch anscheinend grösser ist als in Wasser oder Methylalkohol allein. Bekanntlich ist nach der Hypothese von Dutoit und Aston das Dissociationsvermögen eines Lösungsmittels von dem Associationszustand desselben abhängig. Nimmt man direkte Proportionalität an, so ergibt sich für vergleichbare Lösungen die Beziehung α/x = konst. (α ist Dissociationsgrad, x Associationsfaktor des Lösungsmittels). Als vergleichbar werden solche Lösungen betrachtet, welche in derselben Anzahl von Molekülen der verschiedenen Lösungsmittel die gleiche Anzahl von Molekülen des gelösten Stoffs enthalten. In dieser Weise wird der Wert der Konstanten für Lösungen in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol bestimmt. Die gefundenen Werte stimmen gut überein und betragen etwa 25. Nimmt man diese Zahl als richtig an, so berechnet sich der Associationsfaktor für ein Gemisch von 50% Methylalkohol und Wasser zu 3·96. Danach halten die Verff. die Existenz eines Hydrats: $CH_3OH.3H_2O$ für möglich.

Die Verff. versuchen nun weiter, eine Erklärung für die Gestalt der Leitfähigkeitszusammensetzungskurve zu geben, welche mit Methylalkoholwassergemischen erhalten wurde. Diese ergibt sich unter Berücksichtigung der Zähigkeit der gemischten Lösungsmittel. Es wird gezeigt, dass die Zähigkeit eines Gemisches von Alkohol und Wasser ein Maximum dort aufweist, wo das Minimum des Leitvermögens beobachtet wird. Ferner stimmen auch die Einflüsse der Temperatur und der Konzentration auf die Viskosität und auf das Leitvermögen untereinander überein. Es wird ferner die prozentische Änderung des Leitvermögens

der Lösung und der Viskosität des Lösungsmittels mit der Änderung in der Zusammensetzung des Lösungsmittels eingehend verglichen, wobei sich eine weitere Bestätigung der Beziehung zwischen Leitvermögen und Zähigkeit ergibt.

Die Beziehung zwischen Zähigkeit, Association des Lösungsmittels und Leitvermögen wird eingehend erörtert und in der folgenden Hypothese ausgedrückt: „Die Leitfähigkeiten vergleichbarer äquivalenter Lösungen binärer Elektrolyte in bestimmten Lösungsmitteln sind umgekehrt proportional dem Zähigkeitskoeffizienten und direkt proportional dem Associationsfaktor des in Rede stehenden Lösungsmittels." Die Bedeutung des Begriffs „vergleichbare Lösungen" ist die bereits oben gegebene. Algebraisch ausgedrückt, ergibt sich für die obige Formulierung $\frac{\mu_v \eta}{x} =$ konst. Dieser Ausdruck kann auch geschrieben werden $\frac{\mu_v \cdot \eta}{\alpha} =$ konst. Die Bedeutung der Buchstaben ist die übliche. Ist der Elektrolyt vollkommen zerfallen, also $\alpha = 1$ und $\mu_v = \mu_\infty$, so erhalten wir $\mu_\infty \eta =$ konst. Die Werte von $\frac{\mu_v \cdot \eta}{x}$ sind für die Lösungen verschiedener Elektrolyte in Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Aceton berechnet worden, sie liegen in der Nähe von 0·14 und stimmen gut überein. Endlich sind auch die Werte von $\mu_\infty \eta$ für Aceton, Methyl- und Äthylalkohol berechnet worden; die erhaltenen Werte liegen in der Nähe von 0·5, und sie zeigen gute Übereinstimmung in den Fällen, in welchen die der Berechnung zugrunde liegenden Daten zuverlässig sind. Mit den genannten Lösungsmitteln wurden für Kaliumjodid bei 18° die Werte 0·541, 0·567 und 0·530 erhalten. — Die Verff. versäumen jedoch, die obigen Ausdrücke auch auf Wasser anzuwenden. Für dieses Lösungsmittel haben die beiden Ausdrücke $\frac{\mu_v \cdot \eta}{\alpha}$ und $\mu_\infty \eta$ einen doppelt so grossen Wert wie für die Alkohole und Aceton.

C. A. Kraus.

---

59. Die Wärmetönung in Beziehung zu Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und des Volumens von C. L. Speyers (Am. Journ. Sc. **26**, 61—74. 1904). Es wird der Versuch gemacht, die Quelle der chemischen Energie in den die Moleküle umgebenden Raum zu verlegen. Der Verf. leitet einen Ausdruck ab für die Änderung der Energie einer in ein gleichförmiges und unendliches elektrisches Feld eingebetteten Kugel mit der Änderung des Volumens und der Dielektrizitätskonstante der Kugel. Eine bestimmte und bekannte Funktion des Volumens und der Dielektrizitätskonstante dividiert durch die Änderung der Energie sollte für alle Änderungen konstant sein. Diese Gleichung wird auf die Verdampfung von Flüssigkeiten und auf die Auflösung eines Stoffs in einem andern angewendet. Einige von den zugrunde gelegten Annahmen scheinen jedoch vom gegenwärtigen Standpunkte der Molekulartheorie kaum zulässig zu sein. Beispielsweise betrifft dies die Annahme, dass die spezifischen Volumina der Moleküle eines Stoffs im flüssigen und gasförmigen Zustande den wirklichen spezifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes resp. gleich sind. Der Mittelwert der Konstante aus 35 Einzelwerten ist 96 mit einem wahrscheinlichen mittlern Fehler von ± 72; die äussersten Werte sind -24 und $+315$. *C. A. Kraus.*

---

60. Spektren von Gasen bei hohen Temperaturen von John Trowbridge (Am. Journ. Sc. **18**, 420. 1904). Fortsetzung einer frühern Arbeit über

Entladung einer Batterie von 20000 Zellen, welche zur Aufladung grosser Kondensatoren benutzt wurden. Die Spannungen, die so erzielt wurden, schwankten zwischen 100000 und 3000000 Volt.

Wurde Wasserstoff benutzt, so war das Spektrum in der Kapillare nahezu kontinuierlich; das Vierlinienspektrum erschien deutlich im weitern Teile der Röhre. Die Verbindung des Gases mit dem Metall der Elektroden ergibt sich durch die Abnahme des Drucks in der Röhre während der Entladung. Diese Erscheinung ist besonders mit Kupferelektroden zu bemerken.

Von besonderm Interesse ist die Anordnung, um die Umkehrung der Wasserstoff-C-Linie in einer Geisslerschen Röhre zu zeigen. Das von der Kapillare ausgehende Licht ging durch das Licht, welches von einer Funkenstrecke innerhalb der Röhre geliefert wurde. Der Druck in der Röhre war derart, dass beide Lichterscheinungen kontinuierlich waren, und dass die C-Linie vollkommen umgekehrt war.

Es werden ferner Beweise erbracht, dass eine gewisse Menge von Wasserdampf erforderlich ist, um Gase leitend zu machen, und ferner, dass Dissociation oder irgend eine chemische Reaktion untrennbar mit der Erscheinung eines Spektrums verbunden ist. *H. W. Morse.*

---

61. Spektren von Gasen und Metallen bei hohen Temperaturen von John Trowbridge (Proc. Am. Ac. **38**, 681; Phil Mag. **7**, 58. 1904). Eine Fortsetzung der Arbeit des Verf. über die Entladung starker Ströme durch Gase in engen Kapillaren. Die beobachteten Erscheinungen werden von dem Verf. als Beweis angesehen, dass Spektren sicher mit chemischen Reaktionen, wie Oxydation oder Hydratation verbunden und davon abhängig sind. Besonders für Silicium werden Zweifel geltend gemacht, dass die Linien des Spektrums wirklich dem Metall zukommen und nicht vielmehr einer Reaktion zwischen dem Element und dem anwesenden Gase.

Das durch Entladungen zwischen Calciumelektroden erzeugte Spektrum zeigt alle Linien, welche gewöhnlich jenem Metall zugeschrieben werden, während die Spektren zwischen Elektroden aus andern Metallen einige der starken Calciumlinien (vom Glase) zeigen und von andern starken Linien keine Andeutung. Umkehrungserscheinungen wurden ebenfalls untersucht. *H. W. Morse.*

---

62. Über die Analyse heller Spektrumlinien von James Barnes (Astrophys. Journ. **19**, 190; Philos. Magaz. **7**, 485. 1904). Es sind die starken Linien von Quecksilber, Kadmium, Thallium und die rote Linie von Wasserstoff nach einer Methode untersucht worden, die der jetzt wohlbekannten von Fabry und Perrot ähnlich ist. Durch Photographien der Interferenzstreifen sind die Ergebnisse erläutert. Es wird ferner der Einfluss der Veränderung der Bedingungen diskutiert, unter denen die Spektren erzeugt werden. Man wird gewiss dem Verf. beistimmen, dass die Ergebnisse der Untersuchungen über die Komponenten zusammengesetzter Spektrumlinien nicht hinreichend übereinstimmen, und es verdient besondere Beachtung, dass der Einfluss äusserer Bedingungen, wie Temperatur, Druck, Stromstärke und Dichte des leuchtenden Dampfes Probleme darbieten, welche noch keineswegs befriedigend gelöst sind. *H. W. Morse.*

---

63. Über eine mögliche Veränderung der Sonnenstrahlung und ihr wahrscheinlicher Einfluss auf die Temperatur der Erde von S. P. Langley (Phil. Mag. 8, 78. 1904). Die Ergebnisse einer langen Reihe von Bestimmungen der Sonnenkonstante machen eine Verminderung um ungefähr 10% wahrscheinlich, welche Ende März 1903 beginnt. Die Temperaturen, welche von 89 über die nördliche Temperaturzone verteilten Stationen beobachtet wurden, zeigen eine entsprechende Abnahme um etwa 2°, wenn sie mit dem Mittel vieler voraufgehender Jahre verglichen werden. (Die Resultate könnten für photochemische Untersuchungen, welche von der Konstanz der Sonnenstrahlung abhängen, von Bedeutung sein, und sie werden von grösserer Bedeutung sein, wenn bei derartigen Untersuchungen eine grössere Genauigkeit erreicht sein wird. Zur Zeit hat jedoch die Messung von Lichtreaktionen noch nicht eine Sicherheit erreicht, dass Veränderungen von 10% in Betracht kämen.) *H. W. Morse.*

---

64. Einige Ergänzungen zum Bogenspektrum der Alkalimetalle von F. A. Saunders (Proc. Am. Acad. **40**, 439. 1904). Mit Hilfe einer Vorrichtung, durch die der Astigmatismus eines Konkavgitters zu einem erheblichen Betrage eliminiert werden konnte, sind den Spektren der Alkalimetalle einige neue Linien eingefügt worden. Dieselben sind schwach und so diffus, dass sie wahrscheinlich nicht von Verunreinigungen herrühren. Die Serienbeziehungen sind bestimmt worden, und sie bilden eine Erweiterung der Untersuchung Lenards über dieselben Bogenspektren. Es ergeben sich jedoch keine einfachen Formeln für diese Serien. *H. W. Morse.*

---

65. Eine quantitative Bestimmung der anomalen Dispersion des Natriumdampfes im sichtbaren und ultravioletten Gebiet von R. W. Wood (Proc. Am. Acad. **40**, 365. 1904). Es wurde eine Interferometermethode benutzt, welche der von Michelson und Brace beschriebenen ähnlich ist, um die Dispersion und die Refraktionsindizes des Natriumdampfes zu bestimmen. Dabei wurde dem Gebiet in der Nähe der *D*-Linien besondere Beachtung geschenkt. Die gelbe Heliumlinie wurde als Basis zur Messung der Verschiebung der Interferenzstreifen benutzt. Die erreichte Genauigkeit übertrifft alle bisherigen Untersuchungen. Der Refraktionsindex ändert sich von 0·9954 bei λ 5875 bis 0·6970 bei χ 5889·6. Wegen der Ergebnisse und des Vergleichs mit der theoretischen Formel muss auf das Original verwiesen werden. *H. W. Morse.*

---

66. Spektren vom Wehneltschen Unterbrecher von Harry W. Morse (Proc. Am. Acad. **39**, 519; Astrophys. Journ. **19**, 162. 1904). Es werden die Spektren einiger Metalle diskutiert, welche mit einer Anordnung erhalten wurden, die dem Wehneltschen Unterbrecher ähnlich ist. Das Metall wurde manchmal als aktive Elektrode, manchmal in der Lösung verwendet; im letztern Falle wurde eine Elektrode aus Platin oder Kohle als aktive Spitze benutzt. Von Linien, die Gasen angehören, wurde nur die rote Wasserstofflinie beobachtet. Die Spektren ähneln in manchen Beziehungen den Bogenspektren, in andern den Funkenspektren. Es treten auch Linien auf, die gewöhnlich den Flammenspektren zugeschrieben werden, und die „Oxydbanden" einiger Metalle sind stark ausgeprägt. Es scheint, dass dieser Teil und das benachbarte Gebiet bei jeder Unterbrechung des Stroms

durch die ganze Reihe von Temperaturen gehen von der des Wassers unterhalb seines Siedepunkts bis zu der, bei welcher Platin verdampft, und dass die resultierenden Spektren Gemische sind von Spektren, welche allen diesen Temperaturen angehören. *H. W. Morse.*

---

67. Der Einfluss einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff auf das Bogenspektrum von Eisen, Zink, Magnesium und Zinn, verglichen mit dem Einfluss einer Atmosphäre von Ammoniak von Royal A. Porter (Proc. Am. Acad. **38**, 374. 1904). Fortsetzung der Untersuchungen von Liveing und Dewar, Crew, Basquin, King u. a. über den Einfluss verschiedener Atmosphären auf Bogenspektren.

Die wichtigste Folgerung wird von dem Verf. in folgender Weise formuliert: „Die Leichtigkeit, mit der sich eine Atmosphäre mit den Elektroden unter gewöhnlichen Bedingungen verbindet, ist ein sehr kleiner, wahrscheinlich vernachlässigbarer Faktor in der Bestimmung der Intensität des Bogens. Die Intensität scheint mehr durch elektrische Veränderungen, als durch chemische Vorgänge bedingt zu werden." Eine Änderung des Widerstands durch die Produkte des Bogens kann einige Erscheinungen erklären, aber die fundamentale Erklärung des Einflusses äusserer Bedingungen auf die Linien eines Spektrums scheint ebenso fern zu liegen wie je. *H. W. Morse.*

---

68. Die anomale Dispersion, Absorption und Oberflächenfarbe von Nitrosodimethylanilin von R. W. Wood (Philos. Mag. **6**, 96; Proc. Am. Acad. **39**, 51. 1904). Die Abhandlung enthält Daten über die optischen Eigenschaften dieses Stoffes im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande; u. a. auch den Refraktionsindex für einen Teil des Spektrums und die Resultate der Messungen über das Reflexionsvermögen zwischen λ 2170 und 5700. Von allgemeinem Interesse sind die Resultate über denselben Stoff, die in andern Abhandlungen (siehe Phil. Mag. **5**, 257 und Physik. Zeitschr. **4**, 337) mitgeteilt sind. *H. W. Morse.*

---

69. Oudemans Gesetz und der Einfluss der Verdünnung auf die molekulare Drehung der Mandelsäure und ihrer Salze von J. Wallace Walker (Trans. Roy. Soc. Canada **8**, III. 113. 1902). Mandelsäure hat ein molekulares Drehungsvermögen von ungefähr 243° und eignet sich für Messungen bei erheblichen Verdünnungen. Die Resultate stimmen im grossen und ganzen mit dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz überein; es sind aber ausgesprochene Abweichungen vorhanden, und der aus dem Drehungsvermögen abgeleitete Dissociationsgrad ist viel grösser als der aus dem Leitvermögen berechnete. Es sind auch Anzeigen dafür vorhanden, dass bei allen Salzen, ausgenommen das des Calciums, das molekulare Drehungsvermögen mit wachsender Verdünnung auf ein Minimum fällt und dann wieder ansteigt. Dieses Resultat wird durch Messungen von Rimbach bestätigt (**28**, 253). *H. W. Morse.*

Bücherschau.

Chemische Technologie von Fr. Heusler (Teubners Handbücher für Handel und Gewerbe). 351 S. Leipzig, B. G. Teubner 1905. Preis M. 8.60.

Die Aufgabe, in dem gegebenen geringen Umfange chemische Technologie darzustellen, ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden und nicht ohne Opfer nach einer oder mehrern Seiten lösbar. Entweder muss man im Interesse der für das leichte Verständnis erforderlichen Ausführlichkeit den Kreis der zu beschreibenden Vorgänge stark einschränken, oder man setzt reichliche Vorkenntnisse voraus, so dass man die Darstellung entsprechend knapp gestalten kann. Das vorliegende Buch ist im zweiten Sinne bearbeitet. Damit steht die mehr praktisch-äusserliche Stoffanordnung, nach welcher im Anschluss an einen bestimmten Ausgangsstoff alles behandelt wird, was daraus gemacht werden kann, in einigem Widerspruch. Eine straffere Systematik wäre hier um so mehr am Platze gewesen, als jenes Prinzip sich ohnedies nicht konsequent durchführen lässt, da für das Endprodukt meist mehrere, verschiedenen Kreisen angehörige Ausgangsstoffe erforderlich sind.

Die für das Verständnis der Technologie so überaus wichtigen energetischen Beziehungen finden keine Darstellung, was als empfindlicher Mangel des sonst brauchbaren und zuverlässigen Buchs bezeichnet werden muss. *W. O.*

Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage. Herausgegeben von A. Hilger und C. Friedheim. 1. Lieferung, Bogen 1—4, enthaltend O_2, O_3, Atmosphärische Luft, von W. Prandtl. Heidelberg, C. Winter 1905. Preis der Lieferung M. 1.80.

Bücher haben wie Bäume eine begrenzte Lebensdauer, die allerdings in günstigen Fällen weit über die ihres Pflanzers, bzw. Verfassers hinausgeht. Insbesondere solche Bücher, welche nicht als Kunstwerke ohne Umgestaltung (ausser der orthographischen) fortbestehen können, sondern als wissenschaftliche oder praktische Hilfsmittel mit der Zeit fortschreiten müssen, können die zweite Hand selten überdauern, und nach einigen wenigen Generationen pflegt eine ganz neue Pflanzung erforderlich zu sein, um die dauernde Fruchtbarkeit zu sichern.

So wird man sich auch nicht ohne Bedenken fragen, ob die von Gmelin geschaffene Form noch umfassend genug ist, um den neuen Inhalt der heutigen Chemie sachgemäss und bequem zu beherbergen. Für die Zeit, wo die Chemie eine reine Stofflehre war, war diese Form geschaffen worden, und sie hat sich über zwei Menschenalter gut bewährt. Gegenwärtig, wo neben der Lehre von den Stoffen die von den Vorgängen einen immer erheblichern Anteil der gesamten chemischen Wissenschaft bildet, werden wohl auch neue Formen notwendig werden, und man muss abwarten, ob diese in einer einfachen Erweiterung der frühern bestehen dürfen.

Leider ist das verdienstliche Unternehmen alsbald dadurch empfindlich betroffen, dass einer der Herausgeber unerwartet verstorben ist. Doch erscheint die Fortsetzung des Werks gesichert.

Bezüglich der vorliegenden Lieferung sind einige Erinnerungen zu machen. Seite 1 ist Priestley als der frühere, Scheele als der spätere Entdecker des Sauerstoffs angegeben, während wir aus den von Nordenskiöld herausgegebenen

Briefen und Aufzeichnungen Scheeles wissen, dass es umgekehrt ist. Seite 15 steht, dass Stickstoff, Chlor, Brom, Jod sich durch Temperaturerhöhung nicht mit gewöhnlichem Sauerstoff verbinden lassen, und Seite 17 findet sich diese Bemerkung in bezug auf den Stickstoff wiederholt, während wir jetzt nicht nur wissen, dass bei höhern Temperaturen Stickstoff unmittelbar in Sauerstoff verbrennt, sondern sogar eine ziemlich genügende Kenntnis des entsprechenden Temperaturgleichgewichts haben. Ebenso ist die Behauptung Seite 17 unten, dass kein Stoff bei seiner Verbindung mit elektropositiven so viel Wärme entwickle, wie Sauerstoff, unrichtig, da Fluor dem Sauerstoff im allgemeinen überlegen ist. Dies scheinen alles Rückstände aus den frühern Auflagen zu sein, deren Beseitigung gemäss dem Stande des heutigen Wissens mit grösserer Sorgfalt geschehen müsste.

Der Berichterstatter hofft, bald Gelegenheit zu haben, auf die Fortsetzung des Werkes zurückzukommen, das jedenfalls einem vorhandenen Bedürfnis entspricht. *W. O.*

Otto Ules Warum und Weil. Fragen und Antworten aus den wichtigsten Gebieten der gesamten Naturlehre. Für Lehrer und Lernende in Schule und Haus methodisch zusammengestellt. I. Physikalischer Teil. Neunte, vollständig umgearbeitete und sehr vermehrte Auflage von C. Andreas. 288 Seiten. Berlin, Klemanns Verlag Leonor Krakau 1904. Preis M. 3.50.

Das ursprüngliche Werk des wackern Vorkämpfers für den naturwissenschaftlichen Unterricht hat vor bald 40 Jahren erheblich dazu beigetragen, naturwissenschaftliches Wissen und Denken in die weitesten Kreise zu tragen. Nachdem länger als ein Dezennium der Verf. selbst die neuen Auflagen hat bewerkstelligen können, sind diese weitere 20 Jahre lang von F. Langhoff besorgt worden, nach dessen Tode der gegenwärtige Herausgeber eine durchgreifende Neubearbeitung vorgenommen hat. Leider ist diese bei weitem nicht durchgreifend genug gewesen, denn die längst veralteten „allgemeinen Eigenschaften" der Körper: Ausdehnung, Undurchdringlichkeit, Porosität, Teilbarkeit, Kohäsion, Adhäsion, Kapillarität, Trägheit, Elastizität und Schwerkraft bilden wie vor hundert Jahren nach Locke die Grundlage des Vortrags und verursachen die üblichen Unsicherheiten und Erschleichungen. So muss die Hoffnung ausgesprochen werden, dass einmal ein wirklicher, unterrichtlich schöpferisch denkender Physiker sich der Aufgabe annehmen möchte, im Sinne von Ules Warum und Weil ein volkstümliches Lehrbuch zu schreiben. *W. O.*

L'Éther principe universel des forces par A. Marx. Mémoires résumés par C. Benoit. 217 S. Paris, Gauthier-Villars 1905.

Zweck und Beschaffenheit dieses Buchs gehen sehr deutlich aus dem Bericht hervor, welchen eine Kommission der Pariser Akademie der Wissenschaften über die Arbeiten des (inzwischen verstorbenen) Verf. im Jahre 1900 erstattet hat, und der Boussinesq, Cornu, Poincaré, Sarrau und de Lapparent angehörten; sie ist dem Buche vorgesetzt, welches eine vom Herausgeber besorgte vereinigende Redaktion von drei, zu sehr verschiedenen Zeiten bearbeiteten Abhandlungen enthält.

„Der Ausgangspunkt dieses Systems ist durch die Hypothese von Fresnel

veranlasst, nach welcher jedes wägbare Atom von einer Atmosphäre verdichteten Äthers umgeben ist. Hr. Marx ändert diese Hypothese dahin ab, dass im Äther, der sich wie ein vollkommenes Gas verhält, jedes wägbare Atom ähnlich einer negativ geladenen Kugel ein Verdünnungszentrum bildet, welches mit dem umgebenden Mittel im Spannungsgleichgewicht steht. Auf diese Weise hat die sinnfällige Materie die Eigenschaft, dem allgemeinen Mittel des Äthers eine Energiemenge zu entziehen, welche ihre eigenen Schwingungen unterhält. Diese lassen ihrerseits im umgebenden Mittel Kugelwellen entstehen.

„Da für Herrn Marx das Atom unendlich klein ist, entwickeln sich die von ihm hervorgerufenen Schwingungen gleichförmig und pflanzen sich longitudinal durch die ganze Ausdehnung des Äthers fort. Von zwei gleichzeitig vorhandenen Atomen wird jedes, da es sich im Verdünnungsgebiete befindet, welches von dem andern ausgeht, gegen das andere getrieben, ebenso als wenn sich beide Atome gegenseitig im direkten Verhältnis ihrer Verdünnungswirkung und im umgekehrten Verhältnis des Quadrats der Entfernung anzögen. So erscheint die allgemeine Gravitation als eine unmittelbare Schlussfolgerung des Begriffs des Verdünnungszentrums....

„Es ist hier nicht der Ort, Herrn Marx in die stets sinnreichen Anwendungen zu folgen, welche er von seinem System gemacht hat..., es genügt zu sagen, dass er unter den bekannten Tatsachen keine gefunden hat, welche sich seiner Theorie zu widersetzen scheinen. Kann man auch nicht sagen, dass es ihm gelungen ist, seiner Theorie die analytische Gestalt zu geben, welche allein ein endgültiges Urteil über ihren Wert ermöglichen würde, so verlangt doch die Gerechtigkeit anzuerkennen, dass diese Synthese, in der sich die Bemühung zeigt, einen logischen Zusammenhang herzustellen, welcher alles auf eine einfache energetische Frage reduziert, als Mittel der wissenschaftlichen Darstellung reelle Vorzüge besitzt...

„Es ist in Summa das Werk eines Denkers und eines in der Physik sehr bewanderten Gelehrten."

Das Werk umfasst im wesentlichen drei Abhandlungen, die Gravitation, die Elektrizität und die Gase und Flüssigkeiten betreffend. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass auch der dritte Teil vom Standpunkte der atomistischen Auffassung geschrieben ist. *W. O.*

Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von G. Bredig. — Bd. I: **Elektrochemie wässeriger Lösungen** von F. Förster. XVII + 507 S. Preis M. 20.—. Bd. II: **Physikalisch-chemische Mineralogie** von C. Dölter. XI + 272 S. Preis M. 12.—. Leipzig, J. A. Barth 1905.

Man kann sich darüber wundern, wie es kommt, dass in einem Zeitalter, wo der einzelne Mensch so wenig Zeit hat, gerade die umfangreichen Sammelwerke einen ganz besonders gern gekauften Bestandteil unseres Büchermarktes bilden. Die Lösung des Rätsels findet man, wenn man sich besinnt, wie solche Werke benutzt werden. Man kauft sie nämlich nicht, um sie zu lesen, sondern um sie zu besitzen und, wenn nötig, nachzuschlagen. Die Wissenschaft und Technik ist längst zu weit und breit geworden, als dass das auch nur für ein bestimmtes Gebiet erforderliche Wissen in eines Menschen Gedächtnis untergebracht werden könnte. So hat sich denn in derartigen zusammenfassenden Sam-

melwerken ein Surrogat für die persönliche Kenntnis und Erinnerungsfähigkeit entwickelt, an Umfang diesen weit überlegen, allerdings an Fruchtbarkeit ihnen erheblich nachstehend. Jedermann kennt die Nachteile, die der einzelne vermöge dieser Umgestaltung unserer geistigen Arbeits- und Existenzbedingungen zu erfahren hat; da aber eine Rückbildung dieser Verhältnisse zurzeit ausgeschlossen erscheint, so bleibt eben nichts übrig, als aus der Not eine Tugend zu machen, d. h. die unvermeidliche Anpassung so zweckmässig und mit so wenig Energieverlust als möglich durchzuführen.

Zu dieser Klasse moderner Hilfsmittel gehört auch das vorliegende, in G. Bredigs zuverlässigen Händen ruhende Unternehmen. Nachdem eine lange Reihe von Lehrbüchern der mannigfaltigsten Art die Aufgabe übernommen und erfüllt hat, die theoretische oder vielmehr rein wissenschaftliche Seite des neuen Wissensgebietes der allgemeinen Chemie allen Kreisen der Wissensbedürftigen zugänglich zu machen, wird hier der Zweck verfolgt, den nahezu unübersehbaren Kreis der Nachbargebiete, für welche die Chemie als Hilfswissenschaft in Betracht kommt, der Beleuchtung und Systematisierung durch die neuen Fortschritte zu unterziehen. Über die Nützlichkeit des Unternehmens braucht kein Wort gesagt zu werden; ist doch in deutschen Landen es einfach selbstverständlich geworden, dass jede Technik sich so bald wie möglich die von der Wissenschaft bereit gestellten Mittel zur bessern Beurteilung und Voraussicht der Geschehnisse anzueignen sucht. Aber selten ist so wie in diesem Falle zu dem Bedürfnis die Sicherheit gekommen, dass es in bester und sachgemässester Weise befriedigt wird. Man braucht nur einen Blick auf die beiden vorliegenden Bände, und einen zweiten auf das Verzeichnis der Mitarbeiter und der von diesen übernommenen Abteilungen zu werfen, um über den Wert und die Zukunft des Unternehmens völlig beruhigt zu sein. Heute, wo an jeden leidlich namhaften Fachmann derartige Mitarbeitsanträge in häufiger Wiederholung heranzutreten pflegen, ist es besonders schwierig, sich einen wirklich kompetenten Kreis von Mitarbeitern zu verschaffen. Dem Herausgeber dieses Handbuchs ist es in ungewöhnlichem Masse gelungen, sich ungefähr die besten Kräfte zu sichern, die für jedes einzelne Fach zur Verfügung stehen.

Dies lässt sich beispielsweise ohne Zögern von dem ersten Bande, F. Försters Elektrochemie der wässerigen Lösungen, sagen. Es ist bekannt, welch eine Reihe von tüchtigen, ja ausgezeichneten Arbeiten dieses Gebiets aus dem elektrochemischen Laboratorium der Dresdener technischen Hochschule hervorgegangen sind. So können wir den starken Band mit dem sichern Gefühle in die Hand nehmen, dass wir zuverlässige und sachgemässe Beratung finden werden, ja dass wir kaum sonst jemand ausfindig machen könnten, dem wir mehr Vertrauen schenken dürften. In fünfzehn Kapiteln werden folgende Gegenstände abgehandelt: Die elektrische Energie und der elektrische Gleichstrom im allgemeinen; das Faradaysche Gesetz und seine praktischen Folgerungen; seine theoretischen Folgerungen und die Dissociationstheorie; die Wanderung der Ionen, die Badspannung; Widerstand; Elektroosmose; galvanische Elemente; Theorie der Elektrolyse; Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff; Elektrochemie der Metalle; Anwendungen; elektrolytische Reduktion; Halogene; elektrische Oxydation.

Behandelt der erste Band ein Gebiet von ausgedehntester technischer Wichtigkeit, so bleibt der zweite so gut wie ganz auf rein wissenschaftlichem Boden. Es ist für den nachdenklichen Beobachter der geschichtlichen Wandlungen anregend genug, sich zu vergegenwärtigen, in welcher nahen Beziehung früher die

Mineralogie zur Chemie stand. An ihr hat sich das unentbehrliche Hilfsmittel der exakten Chemie, die Analyse, zuerst entwickelt, und man braucht nicht bis zu Berzelius, man braucht nur bis Bunsen zurückzugehen, um sich zu überzeugen, wie nahe die beiden Gebiete bei den Meistern unserer Wissenschaft verschwistert waren. Mit dem Aufblühen der organischen Chemie wurde es hier schnell anders, und jetzt sehen wir die neueste Entwicklungsphase unserer Wissenschaft das gelockerte Band wieder fester ziehen. Die neue Lehre vom Werden der Stoffe ist bestimmt, neues Licht in die uralten Fragen von der Bildungsweise der Erdrinde zu bringen.

Auch hier rührt die Darstellung von einem Autor her, der seine Beherrschung der neuen Denk- und Forschungsmittel längst durch eigene Untersuchungen sowie durch die Anregung zahlreicher Schülerarbeiten nachgewiesen hat. Die Darstellungsweise ist in diesem Buche etwas weniger fliessend und einheitlich; dagegen hat der Verfasser grosses Gewicht darauf gelegt, die gesamte Literatur möglichst vollständig anzuführen. Der Inhalt ergibt sich aus der nachstehenden Kapitelübersicht.

Der feste Zustand; fliessende Kristalle; Grösse des Kristallmoleküls; Polymorphie; Isomorphie; Morphotropie; Kristallform und chemische Zusammensetzung; Härte und chemische Zusammensetzung; Schmelzpunkte und Schmelzwärmen; Natur der Silikatschmelzen; Kristallisationsgeschwindigkeit; Silikatschmelzlösungen; Differentiation; das vulkanische Magma; Bildung der kristallinen Schiefer, Umbildung von Sedimenten durch Pressung; Sublimation; Zeolithe und Hydrate; wässerige Lösungen; Wachstum der Kristalle; Lösung von Mineralien; Löslichkeit und Bildung der Mineralien.

Wie man sieht, handelt es sich überall um Aufgaben, für deren Lösung die allgemeine Chemie neue Hilfsquellen in Fülle beigebracht hat. Allerdings verlangt die Anwendung dieser Hilfsmittel hier besondere Vorsicht, da bei den Verbindungen der Kieselsäure, um welche es sich vorwiegend handelt, wegen der Neigung zur Bildung kolloidaler Stoffe, wegen der Langsamkeit der Reaktionen und der grossen Mannigfaltigkeit der Salze sich häufig die Verhältnisse den einfachen Schulbeispielen gegenüber sehr stark verwickeln. So wird man den Standpunkt des Verfassers durchaus billigen, nach welchem es sich nicht sowohl um unmittelbare Anwendungen der physikalischen Chemie auf die Mineralogie und Petrographie handelt, sondern vielmehr um daher zu entnehmende Anregung zur Anstellung neuer Untersuchungen unter exakter Festlegung der einzuhaltenden Bedingungen.

Der Fortsetzung der wertvollen Sammlung wird man mit lebhaftem Interesse entgegensehen. *W. O.*

Adressbuch der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen des In- und Auslandes und der technischen Hilfskräfte. Zusammengestellt von F. Strobel. IV + 208 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 7.—.

Das Adressbuch ist zunächst nach Städten alphabetisch geordnet; ein alphabetisches Namensverzeichnis am Schluss gestattet auch eine Orientierung, wenn der Wohnort nicht bekannt ist. Die Nützlichkeit eines derartigen Nachschlagewerkes braucht nicht erst betont zu werden (für Chemiker kann man ergänzend das Mitgliederverzeichnis der Chemischen Gesellschaft benutzen); nur sollte der Preis im Interesse der Verbreitung niedriger angesetzt sein. *W. O.*

Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System.

Anthracen und Dianthracen. II.

Von

Robert Luther und **Fritz Weigert.**

(Mit 10 Figuren im Text.)

In einer frühern Mitteilung[1]) haben wir die hauptsächlichsten experimentellen Ergebnisse mitgeteilt, welche sich bei der Untersuchung der umkehrbaren photochemischen Reaktion:

$$2\ \text{Anthracen} \rightleftarrows \text{Dianthracen}$$

ergaben. In dem vorliegenden Teil sollen dieselben durch einige Versuche ergänzt werden, welche zu bestimmten, später näher zu diskutierenden Zwecken ausgeführt wurden. Alsdann soll versucht werden, den experimentellen Befund zu prüfen und zu untersuchen, ob er sich mit den bis jetzt bekannten und angewendeten Gesetzen der Chemie und Photochemie erklären lässt.

Experimenteller Teil.

I. Stationäre Zustände.

A. Einfluss der Anthracenkonzentration.

Aus gewissen theoretischen Betrachtungen erschien es möglich, dass die Kurve, welche die Abhängigkeit des K-Wertes von der Anthracenkonzentration[2]) darstellte, ein Maximum aufwies. Um daher in einem möglichst grossen Konzentrationsintervall des Anthracens den Gang der Dianthracenkonzentration kennen zu lernen, wurden die im ersten Teil, Tabelle 9, schon wiedergegebenen Versuche weiter ergänzt. Die Bedeutung der einzelnen Spalten ist dieselbe wie früher; $K_{\text{korr.}}$ bedeutet einen K-Wert, welcher unter Benutzung des Temperaturkoeffi-

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 297 (1905).

[2]) Vgl. Diese Zeitschr. **51**, 315 (1905).

zienten $\alpha = 0{\cdot}34$ auf 167° umgerechnet wurde[1]). Die frühern Versuche sind der Vollständigkeit wegen noch einmal mit angeführt.

Tabelle 1

Lösungsmittel: Phenetol (unter vermindertem Druck).

Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	$t°$	K	$K_{korr.}$	Bemerkungen
153	7	13	25·1	5	10·51	5·61	— 0·43	167°	2·31	[2·31]	$A = 10{\cdot}5$; $K = 2{\cdot}31$
100	7	16	25·4	5	17·1	5·35	+ 1·22	167·1	3·32	3·36	$A = 20$; $K = 3{\cdot}50$
101	7	16	25·4	5	36·9	6·51	+ 1·61	167·3	4·07	4·22	$A = 40$; $K = 4{\cdot}35$
102	5½	16	25·4	5	39·6	5·42	+ 0·77	167·3	3·34	3·45	$A = 40$; $K = 3{\cdot}45$
103	5½	16	25·5	5	77·4	6·82	+ 0·88	167·5	4·41	4·64	$A = 80$; $K = 4{\cdot}71$
104	7	16	25·5	5	81·4	7·06	— 1·22	167·3	4·43	4·58	$A = 80$; $K = 4{\cdot}55$
105	7	16	25·8	5	120·1	7·85	— 1·18	167·5	4·98	5·26	$A = 120$; $K = 5{\cdot}25$
106	7	16	25·5	5	81·5	8·54	— 0·62	167·1	5·27	5·33	$A = 80$; $K = 5{\cdot}30$
107	7	16	26·1	5	156·4	8·78	— 0·53	167·5	5·82	6·13	$A = 160$; $K = 6{\cdot}17$
134	7	16	26·0	5	160·5	7·95	— 0·25	167·9	5·08	5·59	$A = 160$; $K = 5{\cdot}59$
135	7	16	26·4	5	232	7·76	— 0·41	168·4	5·04	5·87	$A = 240$; $K = 5{\cdot}91$
136	8	16	26·4	5	232	7·80	— 0·35	167·6	5·07	5·40	$A = 240$; $K = 5{\cdot}39$
137	8	16	26·9	5	302·5	7·28	— 0·49	168·0	4·82	5·36	$A = 300$; $K = 5{\cdot}36$

In der letzten Spalte sind die graphisch ermittelten K-Werte für vergleichbare Anthracenkonzentrationen ($A = 20$, 40, 80, 120, 160, 240, 300) vermerkt. Aus den drei Bestimmungen für $A = 80$ wurde ein Mittelwert: $K = 4{\cdot}85$ berechnet, welcher einer mittlern Lichtstärke entspricht. Man kann jetzt sämtliche Versuche auf diese Lichtstärke umrechnen und erhält auf diese Weise die Abhängigkeit der K-Werte von der Anthracenkonzentration. (Die Zahlen differieren ein wenig von den entsprechenden der ersten Mitteilung, weil bei diesen die oben erwähnte Temperaturkorrektion noch nicht angebracht war).

für A =	(10)	20	40	80	120	160	240	300	Millimol/Liter
$K.10^{-3}$ =	(2·31)	2·85	3·55	4·85	5·60	5·65	5·98	5·95	

[1]) Es sei an dieser Stelle der K-Wert für den stationären Zustand noch einmal definiert (vgl. auch Seite 393):

K ist die Menge Dianthracen in mg-Molen, welche in 1 ccm der betrachteten Lösung im stationären Zustand konstant bleiben würde, wenn die bestrahlte Oberfläche dieses ccm 1 qcm gross ist und sich in 1 cm von der Entfernung von der Lichtquelle befindet. Die Lichtabsorption sei in der durchstrahlten Schicht vollständig.

Eine grössere Anthracenkonzentration als 300 Millimole pro Liter (= 5·2 %) konnte aus experimentellen Gründen nicht untersucht werden. Wie die Fig. 1 zeigt, weist die Kurve kein Maximum auf.

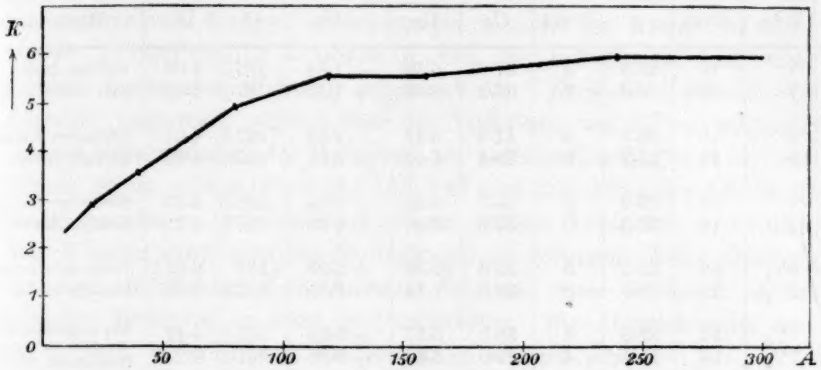


Fig. 1.

II. Einflüsse verschiedener Art.

In der folgenden Tabelle 2 (S. 388) seien Versuche angeführt, welche erkennen lassen sollen, ob die Änderung anderer Versuchsbedingungen als Grösse der bestrahlten Oberfläche, Volumen, Temperatur und Anthracenkonzentration einen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts hat. In der letzten Spalte sind die Versuchsbedingungen vermerkt, deren Diskussion an geeigneter Stelle weiter unten erfolgen wird.

B. Einfluss der Siedestärke.

Es geht aus den Versuchen (108, 109), (118, 119) und (130, 131) hervor, dass die Intensität des Siedens (oder der Rührung) keinen Einfluss auf C_D und K im stationären Zustand hat. In Versuch 116 sollte die Lösung bis zum Siedepunkt erhitzt werden, ohne aufzuwallen, so dass die Konzentrationsverschiedenheiten sich nur durch Diffusion und geringe Konvektion ausglichen. Die Temperatur blieb jedoch, da kein Thermostat angewendet wurde, etwas unterhalb des Siedepunkts. C_D und K wurden daher höher gefunden, als im Vergleichsversuch Nr. 117 unter normalen Bedingungen.

C. Einfluss verschiedener Arten der Rührung.

Um auf verschiedene Art gerührte Lösungen zu untersuchen, wurde ein Versuch (120) angestellt, bei welchem mittels eines kleinen umgekehrten Glastrichters die an den Platintetraedern sich entwickelnden

Tabelle 2.

Lösungsmittel: Phenetol (unter vermindertem Druck). Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	t^0	K	Bemerkungen
108	7	16	25·3	5	37·6	6·52	+ 1·84	167·3	4·06	Heftiges Sieden
109	7	16	25·3	5	37·5	6·50	+ 1·45	167·3	4·05	Sehr schwaches Sieden
118	8	16	25·4	5	41·8	6·42	— 2·02	167·3	4·01	Schwaches Sieden
119	8	16	25·3	5	39·4	6·57	— 0·85	167·3	4·08	Heftiges Sieden
130	7	16	25·3	5	36·7	6·63	+ 0·04	167·3	4·13	Schwaches Sieden
131	7	16	25·3	5	37·8	6·60	— 0·28	167·3	4·11	Heftiges Sieden
116	$8^1/_2$	16	25·3	5	32·3	10·96	+ 2·95	<167	6·81 [1]	Temp. nahe am Siedepkt.
117	$8^1/_2$	16	25·5	5	39·8	7·14	— 0·75	167·3	4·45	Heftiges Sieden
120	$7^3/_4$	16	25·3	4	38·5	5·57	+ 0·59	167·3	4·47	Mit eingesetztem Glastrichter, heftiges Sieden
121	$7^3/_4$	16	25·3	4	39·0	5·44	+ 0·38	167·3	4·23	Gewöhnlich. Heft. Sieden
141	7	16	25·1	5	11·2	4·36	+ 0·08	167·1	2·74	Mit Platinspiegel an der Rückseite des Gefässes
140	7	16	25·1	5	11·4	4·42	— 0·18	167·1	2·79	Gewöhnlich
142	$8^1/_2$	13	25·3	5	38·9	8·78	+ 1·22	167·3	3·6	9 } Relative auffallende
143	$8^1/_2$	39	25·2	5	41·3	1·12	+ 1·12	167·3	4·1	1 } Lichtstärke
153	7	13	25·1	5	10·5	5·53	— 0·51	167·1	2·2	9 } Relative auffallende
153a.	7	39	25·1	5	10·0	0·73	+ 0·73	167·1	2·7	1 } Lichtstärke

Dampfblasen nach der nicht bestrahlten Seite des Reaktionsgefässes abgelenkt wurden (Fig. 2). Es stellte sich auf diese Weise eine Zirkulation der Flüssigkeit in der Richtung der eingezeichneten Pfeile ein. Die bestrahlte Gefässwand blieb auf diese Weise frei von Dampfblasen, die möglicherweise einen Teil des eindringenden Lichts nach aussen total reflektieren konnten. Der Kontrollversuch (121) wurde auf gewöhnliche Weise mit frei aufsteigenden Dampfblasen ausgeführt. C_D und K im stationären Zustand zeigen einen geringen Überschuss im ersten Versuch.

[1]) Es sei hier erwähnt, dass nicht siedende Lösungen sich allmählich gelb färbten, während die heftig siedenden bei Anwendung der im ersten Teil erwähnten Vorsichtsmassregeln farblos blieben. Es wurde durch einige Versuche festgestellt, dass reines heisses Phenetol sich bei intensiver Bestrahlung durch die Bogenlampe nach fünf Stunden leicht gelblich färbte. Eine 0·07-norm. Anthracenlösung in demselben Lösungsmittel wird unter denselben Bedingungen schon nach zwei Stunden dunkelgelb, jedoch findet auch im Dunkeln nach vier Stunden eine beginnende Verharzung statt. Allem Anschein hat sie ihre Ursache in der Oxydation durch den Luftsauerstoff an der Oberfläche.

D. Untersuchung verdünnter Lösungen bei verschiedenen Lichtintensitäten.

Nach theoretischen Überlegungen erschien es möglich, dass sich bei verdünnten Lösungen Abweichungen von der im ersten Teil abgeleiteten Proportionalität zwischen K und der auffallenden Lichtstärke in einer bestimmten Richtung zeigen würden. Es wurden deshalb zwei Versuche angestellt, welche über das Verhältnis von K bei möglichst grossen Unterschieden der Helligkeit des auffallenden Lichts (1 : 9) Aufschluss geben sollten (Versuche 142, 143 und 153, 153a der Tabelle 2). Es ist aus diesen, wie auch schon aus frühern Versuchen ersichtlich, dass K unter sonst gleichen Bedingungen in geringem Masse abhängig von der auffallenden Lichtintensität ist, und zwar erscheint es bei grösserer Helligkeit zu klein und umgekehrt. Die Abweichungen werden grösser, je verdünnter die Anthracenlösungen sind.

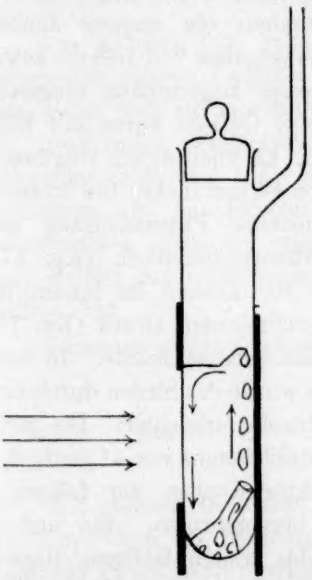


Fig. 2.

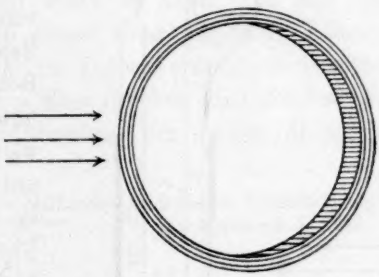


Fig. 3.

E. Untersuchungen über die Absorption von Anthracenlösungen.

Es wurde schon im ersten Teil ein Versuch (38, 39) mitgeteilt, welcher für die starke Absorption der Anthracenlösungen sprach. In diesem Versuch wurde eine 1 mm dicke Schicht einer 0·03-norm. Anthracenlösung bestrahlt, und es ergab sich, dass die Lichtabsorption in

derselben praktisch vollständig war. Ein ähnliches Resultat wurde aus Versuch 141 (Tabelle 2) gewonnen. Wie Fig. 3 darstellt, wurde das in der 0·01-norm. Lösung noch nicht absorbierte Licht an einem an der nicht bestrahlten Gefässseite angebrachten spiegelnden Platinblech reflektiert und musste die Lösung noch einmal passieren[1]). In dem Kontrollversuch (140) konnte der nicht absorbierte Anteil das Gefäss an der hintern Glaswand verlassen. In beiden Versuchen wurde derselbe Wert für C_D und K gefunden, so dass das chemisch wirksame Licht schon beim einmaligen Durchgang durch eine 0·01-norm. Anthracenlösung von 2 cm Dicke vollständig absorbiert zu sein scheint.

Um über die Lichtabsorption der von uns untersuchten Lösungen in dünnen Schichten etwas nähere Kenntnis zu erlangen, wurden einige Versuche in Doppelgefässen ausgeführt (Fig. 4). In ein weites zylindrisches Gefäss von 2·86 cm innerm Durchmesser war an Stelle des Verschlussstopfens ein engeres ähnliches Bestrahlungsgefäss von 1·98 cm äussern Durchmesser konzentrisch eingeschliffen. Beide Gefässe waren mit Kühler versehen. Es blieb so ein ringförmiger Raum von 4·4 mm Dicke. Die im äussern Rohr siedende Phenetollösung stand unter Atmosphärendruck (Kp. 171°), während die Lösung im innern Rohr unter vermindertem Druck (Kp. 167°) im Sieden erhalten wurde. In beiden Gefässen wurde das Sieden durch einige Platintetraeder erleichtert. Die geringe Temperaturdifferenz von 4° genügte, um ein leichtes Kochen der Lösung im Innern hervorzurufen. Ein auf dem Boden des weiten Gefässes liegender Glastrichter lenkte die Dampfblasen nach dem der Lichtquelle abgewendeten Teil des Flüssigkeitsringes, so dass die der Lampe zugekehrte Seite vollständig klar und durchsichtig und dennoch in steter Bewegung war. Das innere Rohr wurde so durch ein ringförmiges Flüssigkeitsfilter bestrahlt, dessen Gehalt an Anthracen durch

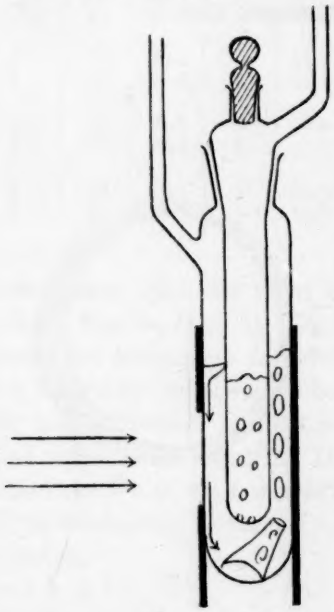


Fig. 4.

[1]) Aus den Versuchen von Hagen und Rubens, Drud. Ann. 8, 17 (1902) geht hervor, dass Platin in dem uns interessierenden Gebiet des Spektrums noch ca. 50% des auffallenden Lichtes reflektiert.

Analyse festgestellt wurde. Die Abblendung des äussern Rohrs geschah in der in der Fig. 4 angedeuteten Weise.

Tabelle 3.

Lösungsmittel: Phenetol. Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Nr.	Stdn.	d cm	g	h cm	C_A	C_D	ΔC_D	$t°$	r cm	K	Bemerkungen
126	7¼	16	33	5	0	0	—	171	1·43	—	Aussen
„	7¼	16·5	15·9	5	43·0	7·68	+ 0·12	167·3	0·89	4·5	Innen
127	7¼	16	20·5	4	45·4	6·31	+ 0·17	167·3	1·27	4·0	Kontrollgefäss
138	7½	16	33·1	5	10·2	2·64	+ 0·06	171·2	1·43	1·9	Aussen
„	7½	16·5	15·9	5	43·0	0·50	+ 0·50	167·3	0·89	0·3	Innen
139	7½	16	20·4	4	43·6	6·66	+ 0·77	167·3	1·27	4·2	Kontrollgefäss
154	6	16	33·5	5	27·6	3·83	+ 0·02	171·3	1·43	2·8	Aussen
„	6	16·5	15·4	5	46·7	0·2[1]	+ 0·2	167·1	0·89	0·1	Innen
155	6	16	20·4	4	48·5	6·87	— 1·19	167·2	1·27	4·3	Kontrollgefäss

Aus Versuch 126 geht hervor, dass nach Durchstrahlung eines Ringes von reinem Phenetol der K-Wert im innern Gefäss etwas höher war, als in dem auf gewöhnliche Weise belichteten Kontrollgefäss (127). Die ringförmige Flüssigkeitsschicht wirkt als Linse. In den Parallelversuchen (138 und 154) bestand dieser Ring aus einer Lösung von Anthracen und Dianthracen. Die im Innern gefundene Dianthracenkonzentration stellte ein ungefähres Mass für den Grad der Schwächung dar, welche das Licht nach Durchstrahlung des 4·4 mm dicken Ringes erlitten hat.

Konzentration der Filterlösung in Millimolen		Relative Intensität des austretenden Lichtes
C_A	C_D	
0	0	1·000
10·2	2·64	0·064
27·6	3·83	0·021

Wir messen in diesen Versuchen die Absorption des Lichts bei 171° mit dem als Photometer dienenden innern Gefäss bei 167°. Es geht aus ihnen hervor, dass die Lichtabsorption sehr stark, aber nicht auffallend gross ist. Die Zahlen geben nur eine untere Grenze der Lichtschwächung an, da durch die gekrümmte Form der Grenzflächen Verluste durch totale Reflexion an der innern Glaswand möglich erscheinen.

[1]) Den Bestimmungen sehr kleiner Dianthracenkonzentrationen haften Fehler an. Ausserdem konnte bei diesem Versuch ein Vorbeistreichen von Luftblasen an der bestrahlten Seite nicht vollkommen vermieden werden.

Einen genauern Aufschluss werden die Absorptionsversuche in planparallelen Gefässen liefern.

III. Reaktionsgeschwindigkeiten.

A. Einfluss des Lösungsmittels.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die photochemische Reaktion kennen zu lernen, wurde in einigen Versuchen die Anfangsgeschwindigkeit der Dianthracenbildung in Benzol-, Toluol- und Xylollösung untersucht. Die Gleichgewichtskonzentration konnte nicht ermittelt werden, da dieselbe weit grösser als die Löslichkeit des Dianthracens sein würde. Die Anordnung der folgenden Tabelle 4 entspricht der Tabelle 11 der ersten Mitteilung[1]). Die Konzentrationen sind in Millimol/Liter ausgedrückt, v_0 hat wie früher die Bedeutung einer auf Einheitswerte bezogenen Reaktionsgeschwindigkeit (mit den Dimensionen $\frac{\text{Millimol}}{\text{Liter . Minuten}}$).

Tabelle 4.

Anfangsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln.
(Differenzialbogenlampe.)

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Nr.	ϑ'	d cm	g	h cm	C_A	ΔC_A	$v = \frac{\Delta C_A}{\vartheta}$	Lösungsmittel	t^0 (Kp.)	v_0	n
144	95	13	21·9	5	46·8	7·23	0·0762	Toluol	109	28·5	0·20
145	75	13	22·1	5	98·3	6·58	0·0879	„	„	33·1	
146	100	13	22·2	4	49·4	4·39	0·0440	Benzol	80	20·5	0·32
147	80	13	22·4	4	105·3	4·46	0·0557	„	„	26·1	
148	105	13	21·8	4	47·1	5·87	0·0558	Xylol	137	26·7	0·26
149	85	13	22·0	4	95·7	5·66	0·0666	„	„	32·1	
150	115	13	21·9	4	47·0	6·94	0·0604	Toluol	109	29·9	—
151*	122	13	21·9	4	50·0	4·21	0·0345	„	„	16·3	
152	0	16	43·2	frei	42·7	—	—	Toluol	109	—	—
	5	„	„	„	42·3	0·24	0·0480	„	„	24·5	—
	10	„	„	„	42·1	0·60	0·0600	„	„	30·6	—
	15	„	„	„	41·4	1·30	0·0867	„	„	44·0	—
	30	„	„	„	40·9	1·80	0·0600	„	„	30·7	—
	52	„	„	„	39·4	3·32	0·0638	„	„	32·6	—
	75	„	„	„	38·5	4·20	0·0560	„	„	28·6	—
	95	„	„	„	37·4	5·30	0·0558	„	„	28·5	—

* In Versuch 151 enthielt die Lösung 0·22% Jod.

[1]) Loc. cit. Seite 318.

Aus den Versuchen (144, 145); (146, 147); (148, 149) geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der mittlern Anthracenkonzentration wächst. Die aus dieser Veränderung berechnete scheinbare Reaktionsordnung n schwankt zwischen 0·2 und 0·32.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht kennen zu lernen, sollen alle bis jetzt beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten auf einen gleichen Anthracengehalt von 50 Millimolen pro Liter interpoliert werden. Es soll jedoch vorher (für eine später mitzuteilende Betrachtung über die Vernutzung der strahlenden Energie) die Bedeutung von v_0 in anderm Mass definiert werden. Danach ist $[v] = \frac{v_0}{60.10^6}$ die Menge Anthracen in g-Molen, welche in 1 ccm der betrachteten Lösung pro Sekunde verschwindet, wenn die bestrahlte Oberfläche dieses ccm 1 qcm gross ist und sich in 1 cm Entfernung von der Lichtquelle befindet. Die Lichtabsorption sei in der durchstrahlten Schicht vollständig.

Tabelle 5.

Anfangsgeschwindigkeit bei einem Gehalt von 50 Millimolen Anthracen / Liter.

Lösungsmittel	Temperatur	v_0	$[v]$
Benzol	80°	20·5	0·000000342
Toluol[1])	109	28·8	0·000000480
Xylol	137	27·0	0·000000450
Anisol	154	18·6	0·000000310
Phenetol	154	18·0	0·000000300
„	160	23·2	0·000000387
„	167	26·5	0·000000442

Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich ist, hat neben der Temperatur das Lösungsmittel selbst einen spezifischen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, welcher möglicherweise durch die verschiedene Transparenz für die chemisch wirksamen Strahlen bedingt ist. Es ist jedoch auch irgend eine andere spezifische Beeinflussung nicht ausgeschlossen.

Bei dem in der Tabelle 4 angeführten Versuch 151 enthielt die Lösung 0·22 % Jod. Es zeigte sich, dass die Lichtwirkung in der dunkel gefärbten Lösung bedeutend geringer war als bei dem Kontrollversuch 150, in welchem reines Toluol verwandt wurde.

In Versuch 152 ist der Verlauf der Reaktion über einen längern Zeitraum verfolgt. Die Resultate sind in Fig. 5 graphisch aufgetragen. Wie zu erwarten, verläuft die Kurve im wesentlichen geradlinig, da

[1]) Die maximale bis jetzt gemessene Anfangsgeschwindigkeit (Versuch 145, Tabelle 4) war $[v] = 0{\cdot}000000552$ g-Mol / Sek.

wir uns in diesem Anfangsstadium weit vom Gleichgewicht befinden, und die Gegenreaktion praktisch zu vernachlässigen ist.

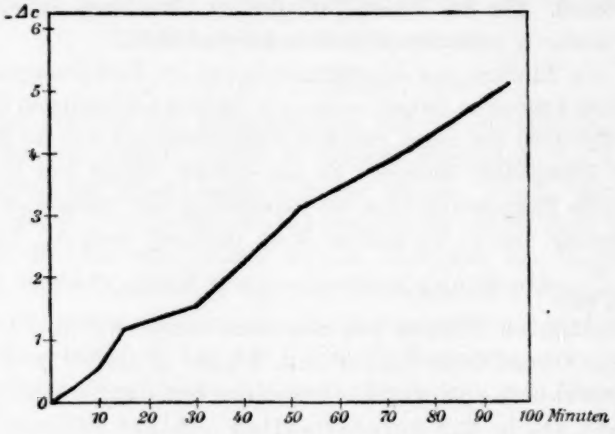


Fig. 5.

B. Absorption des chemisch wirksamen Lichts durch Dianthracenlösungen.

Um den Grad der Absorption des chemisch wirksamen Lichts durch Dianthracenlösungen zu ermitteln, wurden Geschwindigkeitsmessungen in den erwähnten Doppelgefässen (Fig. 4, Seite 390) ausgeführt. Es musste in den zuletzt erwähnten niedrig siedenden Lösungsmitteln gearbeitet werden, in denen die Anthracenbildung aus Dianthracen nur sehr langsam verlief. Es wurde deshalb in dem innern Gefäss die Geschwindigkeit der Dianthracenbildung in einer Toluollösung bestimmt, welche unter vermindertem Druck siedete (104°), während im äussern (Lichtfilter-) Gefäss einmal reines Toluol (Versuch 156), das andere Mal (Versuch 157) eine gesättigte Lösung des Dianthracens unter gewöhnlichem Druck im Sieden erhalten wurde (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Lösungsmittel: Toluol. Differenzialbogenlampe.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nr.	ϑ'	d cm	g	h cm	C_A	ΔC_D	$v = \frac{\Delta C_A}{\vartheta}$	$t°$	v	Bemerkungen
156	74	16	40	5	0	0	—	109°	—	Aussen
„	„	16·5	17·5	5	54·0	3·27	0·0441	104	28·3	Innen
157	103	16	40·1	5	gesättigt an Dianthracen [1]			109	—	Aussen
„	„	16·5	17·5	5	54·3	2·98	0·0289	104	18·7	Innen

[1] Die Lösung enthält 4·48 Millimole Dianthracen pro Liter.

Es geht aus den Versuchen hervor, dass die Lichtabsorption durch eine 4·4 mm dicke Schicht einer 0·00448-norm. Dianthracenlösung ca. 35 % des auffallenden Lichts beträgt. Die Absorption durch Dianthracen ist demnach, verglichen mit der des Anthracens, nur gering[1]).

Theoretischer Teil.

Es sollen zunächst ganz kurz die empirischen Gesetze rekapituliert werden, welche nach unsern Versuchen die umkehrbare photochemische Reaktion $2A \rightleftarrows D$ beherrschen.

1. Die D-Konzentration im stationären Zustand wächst langsam mit steigender A-Konzentration. Sie nähert sich asymptotisch einem konstanten Grenzwert ($D_{\text{lim.}}$), der bei einem Gehalt von ca. 150 Millimolen A praktisch erreicht zu sein scheint.

2. Dieser Grenzwert ($D_{\text{lim.}}$) ist proportional der auffallenden Lichtintensität, der Grösse der bestrahlten Oberfläche und dem reziproken Volumen der untersuchten Lösung.

3. Falls der Grenzwert noch nicht erreicht ist, machen sich Abweichungen von den Gesetzmässigkeiten bemerkbar, und zwar wird der Proportionalitätsfaktor scheinbar kleiner. Die Grösse der Abweichungen nimmt mit abnehmender Anthracenkonzentration zu und ist im wesentlichen abhängig von der Entfernung vom Grenzwert.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Lichtreaktion ($A \rightarrow D$) zeigt ähnliche Abhängigkeiten, wie der stationäre Zustand. Die Geschwindigkeit der Gegenreaktion ($D \rightarrow A$) wird vom Licht nicht beeinflusst und hat den Temperaturkoeffizient gewöhnlicher chemischer Reaktionen.

5. Eine Erhöhung der Temperatur verringert unter sonst gleich bleibenden Umständen die D-Konzentration im stationären Zustand, hat aber keinen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der eigentlichen Lichtreaktion ($A \rightarrow D$).

6. Die Änderung der Art der Durchrührung in weiten Grenzen beeinflusst den stationären Zustand nicht.

7. Das Lösungsmittel hat einen spezifischen Einfluss.

8. Der Bruchteil des durchgegangenen Lichts war in fast allen von uns angestellten Versuchen bei den gewählten Konzentrationen und Schichtdicken praktisch $= 0$.

Um diese experimentellen Ergebnisse unter Berücksichtigung ander-

[1]) Es wird vorläufig angenommen, dass die bei 109° ermittelten Zahlenwerte sich ohne grossen Fehler auf höhere Temperaturen übertragen lassen.

weit bekannter Gesetzmässigkeiten quantitativ zu formulieren und miteinander in Beziehung zu bringen, ist es vielleicht am Platz, an dieser Stelle mit einigen Worten auf den Stand unserer gegenwärtigen Kenntnis der Photokinetik einzugehen.

Die quantitativen Gesetze der Photokinetik sind zuerst von Wittwer formuliert worden. Später schlug Nernst[1]) eine verallgemeinerte Form des Wittwerschen Gesetzes vor:

$$v = KC_1^{n_1}C_2^{n_2}\ldots - K'C_1'^{n_1'}C_2'^{n_2'}\ldots \qquad (1)$$

(v = Reaktionsgeschwindigkeit, $C_1C_2\ldots$ die Konzentrationen der reagierenden Stoffe, n ganzzahlige Exponenten, K Konstanten, die sich proportional der Lichtintensität ändern.)

Die direkte Anwendung dieses Gesetzes führt nur dann zu Ergebnissen, die mit den Versuchen übereinstimmen, wenn die Lichtabsorption gering ist. Wenn dagegen die Lichtabsorption merklich ist, so stösst man aus zweifachem Grunde auf scheinbare Abweichungen, resp. Komplikationen. Einmal ist wegen der Lichtabsorption die Lichtstärke, mithin die Reaktionsgeschwindigkeit und indirekt die Konzentration innerhalb des Reaktionsgemenges von Punkt zu Punkt verschieden, so dass streng genommen überhaupt keine einheitliche Konzentration vorhanden ist. Ausserdem spielt noch die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs eine wesentliche Rolle (Lemoine[2]), Nernst). Man kann diese letztere Komplikation experimentell durch heftiges Rühren (Gros[3])) oder durch Verwendung dünner Gefässe (M. Wildermann[4])) unschädlich machen. Ausserdem kann dieser Umstand und die Abhängigkeit der Lichtstärke von der Konzentration rechnerisch (Lemoine, Gros, Goldberg[5])) berücksichtigt werden. Die Rechnung (Gros, Goldberg) ergibt u. a. das Resultat, dass die scheinbare „Ordnung" einer vollständig verlaufenden photochemischen Reaktion zwischen n und $n-1$ liegt, wenn die wirkliche Ordnung n beträgt.

Die obigen Grundlagen versuchten wir zur rechnerischen Behandlung unserer Versuchsergebnisse anzuwenden. Durch die besondern Versuchsbedingungen (partielle Abblendung), sowie durch den Umstand, dass wir es mit einer umkehrbaren photochemischen Reaktion zu tun hatten, war es erforderlich, die Rechnungen auf diesen speziellen Fall zu übertragen. Um die Darstellung übersichtlicher zu gestalten, ist die

[1]) Theoret. Chemie (4. Aufl.) Seite 732.
[2]) Ann. Chim. Phys. (6) **7**, 433 (1895). — Compt. rend. **129**, 719 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 157 (1901).
[4]) Diese Zeitschr. **42**, 257 (1903).
[5]) Diese Zeitschr. **41**, 1 (1902).

detaillierte Rechnung in diesem, sowie spätern Fällen in einem besondern Anhang (Seite 418) gegeben, während im Text nur die Resultate mitgeteilt und diskutiert werden sollen.

1. Einfache Grundannahmen.

Es wurden zunächst die folgenden a priori nächstliegenden Annahmen der Berechnung zugrunde gelegt:

1. Es wurde angenommen, dass in einem unendlich kleinen Raumelement im Innern des Reaktionsgemenges die Gleichung (1) auf voriger Seite in der Gestalt gilt:

$$v = -\frac{d(A)}{dt} = +2\frac{d(D)}{dt} = K.I.(A)^2 - K'(D). \qquad (2)$$

In dieser Gleichung bedeutet (A) und (D) die Konzentrationen von Anthracen, resp. Dianthracen, I die Lichtstärke im betrachteten Punkt, K und K' Geschwindigkeitskonstanten. Dass das erste Glied proportional der Lichtstärke ist, dass die Bildung des Dianthracens also ausschliesslich durch Licht bedingt wird, folgt aus der Tatsache, dass im Dunkeln die Rückverwandlung von Dianthracen in Anthracen praktisch vollständig ist; die Proportionalität mit dem Quadrat der Anthracenkonzentration wurde auf Grund der bekannten van't Hoffschen Annahme über die Ordnung einer Reaktion (insbesondere einer umkehrbaren) vorausgesetzt. Dass das zweite Glied der rechten Seite unabhängig von der Lichtstärke, aber proportional (D) ist, war experimentell festgestellt worden (siehe Abschnitt 4., Seite 395 und Teil I, Seite 322).

2. Es wurde ferner angenommen, dass bei dem heftigen Sieden, welchem unsere Lösungen unterworfen waren, die Konzentration der Lösung (in Anbetracht der relativ langsamen Reaktionen) in einem beliebigen Moment im gesamten Raum die gleiche war.

3. Es wurde angenommen, dass das eindringende Licht in einem konstanten Verhältnis zum auffallenden Licht steht, dass die Lichtabsorption durch Dianthracen und Lösungsmittel neben der durch Anthracen zu vernachlässigen ist, und dass keine Lichtverluste durch eine von der Anthracenkonzentration abhängige Reflexion bedingt sei.

4. Den Einfluss der Anthracenkonzentration (A) und des Lichtweges (x) auf die Lichtschwächung nahmen wir als durch die bekannte Formel $-dI = I.m.(A).dx$ gegeben an, wo m der sogenannte Extinktionskoeffizient ist. Von einer besondern „photochemischen Extinktion" (Bunsen und Roscoe) sahen wir also ab.

Diese Annahmen führen für den stationären (Gleichgewichts-)Zustand zum Resultat (vgl. Anhang I., Seite 421, Gleichung (7)).

$$(D) = \frac{k}{k'} \cdot \frac{q \cdot (A)}{m \cdot V} \cdot I_0 (1 - e^{-m(A)l}). \qquad (3)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

V das Gesamtvolumen der Lösung,
q den Querschnitt des Lichtbündels,
I_0 die Intensität des eindringenden Lichtes,
l den vom Licht im Reaktionsgefäss durchlaufene Weg,
e die Basis der natürlichen Logarithmen.

Wie ersichtlich, führt diese Formel zum Resultat, dass mit steigendem (A) der Ausdruck $(1 - e^{-m(A)l})$, welcher den Bruchteil des absorbierten Lichtes darstellt, sich asymptotisch dem Werte 1 nähert, und dass dem entsprechend (D) im Grenzfall proportional (A) wird.

$$(D) = \frac{k}{k'} \cdot \frac{q \cdot I_0}{m \cdot V} (A). \qquad (4)$$

In unsern Versuchen betrug bereits bei Konzentrationen von 10 Millimolen Anthracen pro Liter aufwärts die durchgelassene Lichtmenge weniger als 5%, so dass die letztere Formel für unsere Versuche stimmen sollte. Da aber mit wachsendem (A) experimentell (D) sich einem konstanten Grenzwert nähert (Fig. 1, Seite 387), so sind offenbar die obigen einfachen, Annahmen zur quantitativen Formulierung der Versuchsergebnisse nicht ausreichend.

Im folgenden sollen die ursprünglichen einfachen Annahmen modifiziert, resp. durch andere ersetzt werden.

2. Berücksichtigung der Diffusionsschicht.

Bei der Ableitung der obigen Gleichungen wurde vorausgesetzt (siehe Annahme (2), Seite 397), dass die Durchrührung so gut ist, dass innerhalb der Lösung keine örtlichen Konzentrationsdifferenzen vorhanden sind. Es muss indes berücksichtigt werden, dass tatsächlich nicht die Gesamtmenge der Flüssigkeit gerührt wird, sondern dass an den Glaswänden eine dünne Schicht haftet, in welcher der Konzentrationsausgleich nur durch Diffusion erfolgt[1]). Insbesondere der Teil dieser Schicht, an der dem Lichte zugekehrten Seite des Gefässe könnte die Resultate beeinflussen, da hier die Lichtstärke am grössten, die Dianthracenbildung am stärksten ist. In diesem Teil der Schicht wird mithin die Dianthracenkonzentration dauernd grösser sein als im innern Raume, und der Zuwachs der gesamten Dianthracenmenge in jedem Zeit-

[1]) Nernst, Theoret. Chemie (4. Aufl.) Seite 571.

moment wird daher zum Teil auch durch Diffusion aus dieser ungerührten Schicht bestritten werden.

Es fragt sich nun, inwieweit durch diesen Umstand die obigen Resultate beeinflusst werden. Die rechnerische Behandlung dieses Falles (Anhang II., Seite 422) in ganz allgemeiner Weise führt zu einer Differentialgleichung dritter Ordnung dritten Grades, mit der sich nichts anfangen lässt. Dagegen gelangt man durch Reihenentwicklung unter Berücksichtigung der angenäherten Zahlenwerte der in Betracht kommenden Grössen zum Ziel. Die erforderlichen Zahlenwerte ergeben sich teils durch unsere Versuche, teils liessen sie sich aus anderweitigen Messungen schätzen.

Das Resultat lautet: Wenn die Dicke der ungerührten Schicht absolut klein ist (ca. $20\,\mu$), und ihr Volumen neben dem Gesamtvolumen der Lösung vernachlässigt werden kann, bleiben die Formeln (3) und (4) für das von uns untersuchte Konzentrationsintervall praktisch unverändert bestehen. Die Annahme einer ungerührten Diffusionsschicht kann mithin ebenfalls die beobachtete Tatsache der Annäherung der Dianthracenkonzentration an einen konstanten Grenzwert nicht erklären.

3. Kritik des photokinetischen Grundgesetzes.

Der experimentelle Befund, dass bei vollständiger Absorption des chemisch wirksamen Lichtes die Dianthracenkonzentration in stationärem Zustand sich bei Änderung des Anthracengehalts nicht ändert, legte die Vermutung nahe, dass die in jedem Augenblick gebildete Dianthracenmenge der chemisch absorbierten Lichtmenge proportional ist:

$$\frac{d\boldsymbol{D}}{dt} = kL - k'\boldsymbol{D}.$$

Es bedeutet L die chemisch in der Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge.

Auf Konzentrationen berechnet, geht der Ausdruck über in:

$$\frac{d(D)}{dt} = \frac{kL}{V} - k'(D), \tag{5}$$

Im stationären Zustand ist $\frac{d(D)}{dt} = 0$, und daher:

$$[D] = \frac{kL}{k'V}, \tag{6}$$

und wenn das auffallende Licht vollständig absorbiert wird:

$$(D)_{\text{lim}} = \frac{kL_{\text{total}}}{k'V}.$$

Es soll im folgenden diskutiert werden, wie diese Formulierung mit den Seite 397 gemachten einfachsten Annahmen 1. und 3. in Beziehung zu bringen ist.

Herr Prof. van't Hoff sprach sie in der kurzen Inhaltsangabe aus, welche er bei der Vorlegung der experimentellen Resultate unserer Untersuchung vor der Berliner Akademie der Wissenschaften gab. Auch brieflich schlug er uns diese Auffassung vor.

Früher schon hatte M. Wildermann bei der Untersuchung der Photokinetik der Reaktion $CO + Cl_2 = COCl_2$ eine ähnliche Formulierung des photokinetischen Grundgesetzes diskutiert, dass nämlich die in einer bestimmten Zeit umgewandelte Stoffmenge durch die in dieser Zeit absorbierte Lichtmenge bedingt und ihr proportional sei (Faradaysches photochemisches Gesetz nach Wildermann). Auf Grund seiner Versuche glaubt er, diese Formulierung zugunsten der Wittwer-Nernstschen zurückweisen zu müssen. Wie weiter unten gezeigt werden soll, besteht aber überhaupt kein prinzipieller Gegensatz zwischen beiden Formulierungen. Die van't Hoffsche Formulierung ist vielmehr nur eine Spezialisierung der Wittwer-Nernstschen. Wir selbst hatten ebenfalls diese Formulierung wiederholt diskutiert, hatten aber eine Reihe teils theoretischer, teils experimenteller Bedenken gegen die Allgemeingültigkeit, die weiter unten besprochen werden sollen.

Wir wollen die Annahme, dass der photochemische Gesamtumsatz pro Zeiteinheit proportional der (photochemisch) pro Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge, d. h. dem absorbierten Lichteffekt L, ist, näher diskutieren und speziell ihre Beziehung zu der Wittwer-Nernstschen Formulierung untersuchen, nach welcher die Konstante des bekannten Guldberg-Waage-van't Hoffschen kinetischen Massenwirkungsgesetzes proportional der an einer bestimmten Stelle herrschenden Lichtstärke I ist[1]). Der Kürze halber wollen wir die erste Annahme als „Annahme L" von der zweiten „Annahme I" unterscheiden.

Wir betrachten einen zur Strahlenrichtung senkrechten Schnitt des Reaktionsraumes vom Querschnitt q, der Dicke l und dem Abstand von der Vorderwand x. An der Reaktion sei nur ein lichtempfindlicher Stoff (A) beteiligt, der mit lichtunempfindlichen Stoffen $(B, C \ldots)$ umkehrbar reagiert. Dann ist die Geschwindigkeit der Mengenänderung in der Schichtdicke dx nach Wittwer-Nernst:

$$v \,.\, q \,.\, dx = K \,.\, I \,.\, (A)^{\alpha} \,.\, (B)^{\beta} \ldots q \,.\, dx - K' \,(C)^{\gamma} \,.\, (D)^{\delta} \ldots q \,.\, dx. \quad (7)$$

[1]) Wenn die Reaktion auch im Dunkeln eine merkliche Geschwindigkeit hat, so müssen natürlich die obigen Formulierungen ein wenig modifiziert werden.

Falls praktisch monochromatisches Licht verwendet wird, ist die in der Schichtdicke dx pro Zeiteinheit von A absorbierte Lichtmenge dL_A (der von A verbrauchte Lichteffekt) durch I, q, dx, den Extinktionskoeffizienten m_A und ganz allgemein durch eine beliebige Potenz a der Konzentration von A bestimmt:

$$dL_A = -q \,.\, dI = q \,.\, I \,.\, m_A \,.\, (A)^a \,.\, dx. \tag{8}$$

Im allgemeinen ist $a = 1$, doch sind auch Fälle bekannt, wo a von 1 abweicht. Kombiniert man die beiden Gleichungen (7) und (8), so erhält man:

$$v \,.\, q \,.\, dx = dL_A \frac{K}{m_A} (A)^{\alpha - a} \,.\, (B)^\beta \ldots - K' (C)^\gamma \,.\, (D)^\delta \ldots q \,.\, dx.$$

Ist nun $\alpha = a$, resp. beide $= 1$, so erhält man eine Proportionalität zwischen chemischem Umsatz und der absorbierten Lichtmenge. Durch Integration über die ganze Dicke (l) des Gefässes unter Voraussetzung, dass die Konzentrationen durch heftiges Rühren im ganzen Raum konstant sind (da $\int_0^l q\,dx$ das Gesamtvolumen V und ferner $\int_0^l dL_A$ den gesamten absorbierten Lichteffekt L_A bedeuten), erhält man:

$$v = \frac{L_A \frac{K}{m_A} (B)^\beta \ldots}{V} - - - K' (C)^\gamma \,.\, (D)^\delta \ldots \tag{9}$$

Es ist also die Geschwindigkeit der vom Licht beeinflussten Partialreaktion proportional dem absorbierten Lichteffekt; der Proportionalitätsfaktor ist aber nicht (wie Wildermann annimmt) konstant, sondern von der Konzentration der übrigen, lichtunempfindlichen Stoffe B usw. abhängig. Dies ist selbstverständlich, denn andernfalls würde die Unmöglichkeit herauskommen, dass auch bei Abwesenheit der Stoffe $B, \ldots$ im Lichte die gleiche Reaktion in demselben Betrage eintreten würde, wie bei Anwesenheit derselben.

Wir wollen jetzt kurz die Bedingungen diskutieren, welche den Übergang der Wittwer-Nernstschen Formulierung (I) des photokinetischen Grundgesetzes in die van't Hoffsche (L) bewirken, und zwar wollen wir hierbei vorzugsweise die von uns untersuchte Reaktion berücksichtigen.

1. Es gelingt nur dann einfach, die Geschwindigkeit v als Funktion des verbrauchten Lichteffekts L auszudrücken, wenn nur ein lichtempfindlicher Stoff an der Reaktion beteiligt ist. Wenn ausser A im obigen Beispiel auch B lichtempfindlich wäre, so würden die Beziehungen kompliziert. Vorläufig ist jedoch noch kein einziges sicheres Beispiel für diesen Fall bekannt, resp. quantitativ untersucht.

2. Dass der Exponent im Absorptionsgesetz von 1 verschieden ist, ist eine ziemlich häufige Erscheinung. (Man hat in solchen Fällen die anomale Lichtabsorption stets durch ein mit der Konzentration variables chemisches Gleichgewicht erklärt.) Damit in unserm Falle $a = a$ wird, muss $a = 2$ sein, und die Gleichung gelten:

$$-dI = I.m.A^2.dx^1).$$

Dies könnte eine einfache chemische Deutung in der Weise erhalten, dass das gewöhnliche Anthracen dauernd in einem sich sehr rasch einstellenden chemischen Gleichgewicht mit einem polymeren, dimolekularen Anthracen (D_1) steht, welches seinerseits im Licht photochemisch mit dem gewöhnlichen Dianthracen im Gleichgewicht steht. In Symbolen:

$$\underset{\text{momentan}}{2A \rightleftarrows D_1} \qquad \underset{\text{langsam}}{D_1 + \text{Licht} \rightleftarrows D}.$$

3. Wenn bei normaler Absorption ($a = 1$) die „Formulierung L" mit der Formulierung I übereinstimmen soll, so muss a in Gleichung (8) (die „Ordnung", mit welcher der Stoff A an der Reaktion beteiligt ist) gleich 1 sein.

Theoretisch sollte nach Guldberg-Waage-van't Hoff die Ordnung, mit welcher ein Stoff an einem Reaktionsverlauf beteiligt ist, gleich sein der „Zahl der Moleküle", mit welcher der betreffende Stoff an der Reaktion teilnimmt. Schon bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen sind ausserordentlich zahlreiche Fälle bekannt, wo die wirkliche Ordnung kleiner ist, als die theoretische. Die wirkliche Ordnung, mit der sich ein Stoff an einem chemischen Reaktionsverlauf beteiligt, ist sogar in den meisten Fällen gleich 1 (Ostwald). Die in der „Annahme L" liegende Spezialisierung der Formulierung I. des photokinetischen Grundgesetzes würde also nur voraussetzen, dass bei photochemischen Reaktionen die Ordnung, mit der sich der lichtempfindliche Stoff an dem Reaktionsverlauf beteiligt, stets gleich 1 ist.

In der Tat hat sich bisher in den wenigen Fällen, wo man *a priori* eine höhere Ordnung erwarten sollte, die wirkliche photochemische Ord-

---

[1]) Eine andere Möglichkeit für eine (scheinbar) quadratische Lichtextinktion läge vor, wenn der eindringende Bruchteil des auffallenden Lichtes infolge sehr starker (nahezu metallischer) Reflexion umgekehrt proportional der Anthracenkonzentration wäre. Die Absorption der von uns verwendeten Anthracenlösungen erscheint uns nicht gross genug, um diese Annahme wahrscheinlich zu machen. Die von Glatzel (Physik. Zeitschr. **2**, 173. 1901) gefundene kolossale Reflexion trat erst bei sehr kleiner Wellenlänge auf.

nung für einen Stoff = 1 erwiesen[1]). Eine einzige entgegengesetzte Angabe lag allerdings in der Literatur vor, und diese war es, welche uns die Allgemeingültigkeit der Formulierung bezweifeln liess. Nach A. Slator[2]) ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und Benzol im Licht proportional dem Quadrat der Chlorkonzentration, was mit der van't Hoffschen Formulierung „L" nicht übereinstimmen würde. Die Versuche von Slator sind deshalb im hiesigen Laboratorium von Herrn E. Goldberg wiederholt und über ein grösseres Konzentrationsintervall erweitert worden, wobei es sich herausgestellt hat, dass diese Reaktion sicher komplizierter ist, als Slator annahm, so dass die Ordnung vorläufig überhaupt nicht ermittelt werden kann. Es wäre mithin in der Tat in allen bisher bekannten Fällen die Ordnung, mit der sich ein lichtempfindlicher Stoff an einer photochemischen Reaktion beteiligt, = 1.

Auf einen sehr wesentlichen Punkt muss noch eingegangen werden: Bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen wird eine Diskrepanz zwischen der theoretischen und faktischen Ordnung durch simultane Gleichgewichte, resp. rasch verlaufende Zwischenreaktionen erklärt. Auch bei (praktisch irreversiblen) photochemischen Reaktionen ist dies geschehen.

So nahm Bodenstein bei der photochemischen Reaktion $2HJ \rightarrow J_2 + H_2$ an, dass im Lichte primär die Reaktion $HJ \rightarrow H + J$ eintritt, worauf mit sehr grosser Geschwindigkeit die Folgereaktionen $2H = H_2$ und $2J \rightarrow J_2$ erfolgen.

Ein wesentlicher Unterschied hinsichtlich des Einflusses von Zwischenreaktionen besteht aber zwischen gewöhnlichen chemischen und photochemischen „Gleichgewichten".

Auf die Ordnung, d. h. die Exponenten[3]), welche das schliessliche chemische Gleichgewicht regeln, haben Zwischenreaktionen keinen Einfluss. Beim Gleichgewicht gelten die van't Hoffschen Gesetze der verdünnten Lösungen, welche in bekannter Weise die Exponenten der Gleichgewichtsgleichung regeln.

Anders bei photochemischen „Gleichgewichten". Hier handelt es sich, wie bereits wiederholt betont wurde, ja überhaupt nicht um wirkliche statische Gleichgewichte, sondern nur um stationäre Dauerzustände, die bloss dadurch aufrecht erhalten werden können, dass dauernd Licht-

[1]) Wittwer, $2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2$. — Bodenstein, $2HJ = H_2 + J_2$. Bei Berücksichtigung der Absorption: Luther und Weigert, Goldberg.

[2]) Diese Zeitschr. **45**, 540 (1903).

[3]) Richtiger „das Verhältnis der Exponenten". Vgl. hierüber die Bemerkungen bei Slator, loc. cit.

energie vernutzt wird, „zusammenbricht". Während also bei chemischen wahren Gleichgewichten die Auffassung des Gleichgewichts als eine Koexistenz zweier entgegengerichteter Reaktionen nur mathematisch berechtigt ist, sachlich dagegen auf direkte Widersprüche mit dem zweiten Hauptsatz stösst, ist diese Auffassung des photochemischen „Gleichgewichts" nicht nur rechnerisch geboten, sondern auch sachlich durchaus angemessen. Der Dauerzustand, das photochemische „Gleichgewicht", wird in der Tat nur dadurch ermöglicht, dass innerhalb des belichteten Raumes, in welchem sich die Konzentrationen auf irgend eine Weise ausgleichen können, überall nur einsinnige Vorgänge in der einen oder in der andern Richtung stattfinden, so dass lediglich in Summa im ganzen Raum der Zustand keine tatsächliche Veränderung erleidet.

Da nun die Ordnung einsinnig verlaufender Vorgänge durch Zwischenreaktionen verändert werden kann, so gilt das auch für photochemische Dauerzustände, sogenannte photochemische „Gleichgewichte", im Gegensatz zu wahren chemischen Gleichgewichten.

Noch in einem andern Punkt macht sich der Unterschied zwischen dem stationären photochemischen „Gleichgewicht" und dem statischen rein chemischen Gleichgewicht bemerkbar. Während die wahren Gleichgewichte durch geringe Mengen eines Katalysators nicht merklich verändert werden können, ist dies bei den stationären photochemischen Gleichgewichtszuständen wohl der Fall. Indem der Katalysator einen der einsinnig verlaufenden Vorgänge beschleunigt oder verzögert, kann er auch den zeitlich konstanten Integralzustand, das „Gleichgewicht", verändern. So scheint z. B. das Chlorophyll bei der Kohlensäureassimilation durch grüne Pflanzen als „Gleichgewichtskatalysator" eine Rolle zu spielen[1]).

Durch alle diese Überlegungen glauben wir gezeigt zu haben, dass die Übertragung der osmotischen Gleichgewichtsgesetze auf photochemische Gleichgewichte nur mit Vorsicht auszuführen ist. Wir glauben ferner gezeigt zu haben, dass die Formulierung „L" durch Annahme simultaner Gleichgewichte, resp. (einsinniger) Zwischenreaktionen keines-

---

[1]) Als negativer Katalysator kann in gewissem Sinne ein jeder beliebiger lichtabsorbierender zugesetzter Fremdstoff aufgefasst werden. Auf diese Weise ist die in einem Handversuch beobachtete Verzögerung der D-Bildung und die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten von A durch Zusatz von Jod zu erklären. Der Zusatz von Jod wurde versucht, weil es bekannt ist, dass zahlreiche einsinnige Vorgänge im Licht bei Gegenwart von Jod beschleunigt werden.

wegs der Formulierung „I" widerspricht, sondern nur einen Spezialfall derselben bildet.

Wir zeigten ferner, dass in allen bisher bekannten Fällen die Ordnung, mit welcher ein lichtempfindlicher Stoff sich an einer Reaktion beteiligt, $= 1$ ist, so dass die Formulierung „L" bisher keiner einzigen Tatsache widerspricht.

Wir können daher bis auf weiteres das photochemische Grundgesetz folgendermassen formulieren: Die in einem Volumenelement in einer gewissen Zeit veränderte Menge eines lichtempfindlichen Stoffes ist proportional der in derselben Zeit in diesem Volumenelement absorbierten Lichtmenge. Da diese Formulierung in vielen Fällen durch ihren integralen Charakter rechnerische Vorteile bietet, so werden wir sie fernerhin nach Bedarf benutzen[1]).

Auf unsern Fall angewandt, könnte die Ordnung 1 bezüglich des Anthracens und damit die Gültigkeit der Formulierung „L" dadurch zustande kommen, dass z. B. die eigentliche photochemische Reaktion in einer messbar langsamen Umwandlung — von Anthracen in ein isomeres Anthracen (A_1) besteht, dieser Stoff A_1 polymerisiert sich rasch — zu Dianthracen, welches seinerseits messbar langsam sich in Anthracen zurückverwandelt.

$$\underset{\text{langsam}}{A + \text{Licht} \rightarrow A_1} \qquad \underset{\text{rasch}}{2A_1 \rightarrow D} \qquad \underset{\text{langsam}}{D \rightarrow 2A}$$

Diese Vorstellung würde, wie besprochen, zu einer Proportionalität zwischen der Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens und der pro Zeiteinheit absorbierten Lichtung führen. Die Absorption des Lichts wäre normal, die Reaktionsordnung des Anthracens dagegen anomal.

Eine andere Möglichkeit für die Proportionalität zwischen absorbiertem Lichteffekt und Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens ist Seite 402 besprochen.

$$\underset{\text{momentan}}{2A \rightleftarrows D_1} \qquad \underset{\text{langsam}}{D_1 + \text{Licht} \rightarrow D} \qquad \underset{\text{langsam}}{D \rightarrow A}$$

In diesem letztern Fall wäre die Reaktionsordnung des Anthracens normal ($= 2$), die Lichtabsorption dagegen anomal [proportional $(A)^2$].

Auf beide Fälle sind die Gleichungen Seite 399 anwendbar. Beide Möglichkeiten führen zu einem obern Grenzwert für die Dianthracenkonzentration im stationären Zutstand. Beide Annahmen fordern aber auch, dass, wenn einmal bei steigender Anthracenkonzentration prak-

[1]) Es sei an dieser Stelle betont, dass diese Formulierung die Berücksichtigung einer besondern photochemischen Extinktion überflüssig macht, da die Absorption ohnehin proportional dem chemischen Umsatz angenommen wird.

tisch alles Licht absorbiert ist, auch die Gleichgewichtsdianthracenkonzentration, ihren maximalen Wert erreicht, denn bei weiterer Steigerung der Anthracenkonzentration tritt keine weitere Zunahme von L und mithin keine weitere Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit von Dianthracen ein[1]).

Dies ist aber nicht der Fall, denn selbst bei praktisch vollständiger Lichtabsorption tritt bei weiterer Zunahme der Anthracenkonzentration noch ein starker Zuwachs der Gleichgewichtsdianthracenkonzentration ein. So z. B. ist in einer Anthracenlösung von 20 Millimol/Liter die Gleichgewichtskonzentration des Dianthracens nur ca. 50% der maximalen, während die Lichtabsorption nahezu 100% beträgt.

In Fig. 6 zeigt die obere Kurve den Bruchteil des absorbierten Lichtes, und die untere die Gleichgewichtsdianthracenkonzentration als Funktion der Anthracenkonzentration.

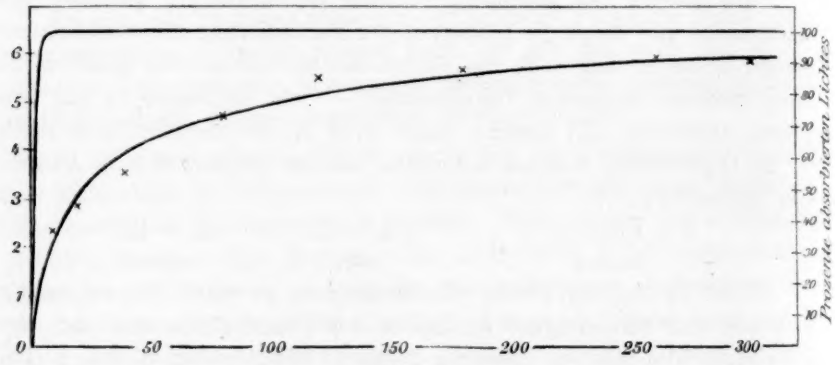


Fig. 6.

4. Lichtabsorption und -reflexion.

Es sei hier nochmals auf diejenigen Versuche hingewiesen, welche die starke Absorption des Lichtes beweisen.

1. Versuch 38 (Tabelle 3 der ersten Mitteilung) zeigt, dass bei einem Anthracengehalt von 30 Millimolen die chemische Wirkung nach Durchstrahlung einer ca. 1 mm dicken Schicht nicht merklich geringer ist, als nach Durchstrahlung des ganzen Flüssigkeitszylinders.

2. Versuch 141 (Tabelle 2) lässt erkennen, dass in einer 0·01-norm. Lösung nach Durchstrahlung des ganzen Flüssigkeitszylinders ohne und mit Reflexion an einem Spiegel an der hintern Wand die K-Werte die gleichen sind.

---

[1]) Wie leicht ersichtlich, gilt dieses Resultat nicht nur für monochromatisches Licht, wie Seite 401 angenommen wurde, sondern auch für polychromatisches.

3. Aus den Versuchen der Tabelle 3 geht hervor, dass nach Durchgang durch ein Flüssigkeitsfilter von 4·4 mm Dicke, welches 10 Millimole Anthracen und 2·64 Millimole Dianthracen im Liter enthält, das Licht ca. auf $^1/_{16}$ seines ursprünglichen Wertes geschwächt wird.

Es mögen an dieser Stelle angenähert die Grössen der für die Lichtabsorption in Betracht kommenden Extinktionskoeffizienten m nach der Formel:

$$m = \frac{1}{c.l} \ln \frac{I_0}{I}$$

berechnet werden[1]).

Nach Versuch 78—79 (Tabelle 8, Teil I) ist nach Durchstrahlung einer 1 cm dicken Schicht Phenetol:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{3{\cdot}2}{2{\cdot}6}; \quad (m_{\text{Phen.}})_{1\,\text{cm}} = 0{\cdot}21.$$

Nach Versuch 156—157 ist nach Durchstrahlung einer 4·4 mm dicken Schicht Toluol, welche 4·48 Millimole Dianthracen pro Liter enthält:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{28{\cdot}3}{18{\cdot}7}; \quad (m_D)_{1\,\text{cm, 1 Millimol/Liter}} = 0{\cdot}21.$$

Nach Versuch 126 und 138 ist nach Durchstrahlung einer 4·4 mm dicken Schicht Phenetol, welche 10·2 Millimole Anthracen und 2·64 Millimole Dianthracen pro Liter enthält:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{4{\cdot}7}{0{\cdot}3}; \quad (10{\cdot}2\, m_A + 2{\cdot}64\, m_D)_{1\,\text{cm}} = 6{\cdot}3.$$

Unter Berücksichtigung des Wertes 0·21 für m_D ergibt sich:

$$(m_A)_{1\,\text{cm, 1 Millimol/Liter}} = 0{\cdot}56.$$

Es muss hier erwähnt werden, dass diese Berechnungen unter der Annahme ausgeführt wurden, dass die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Bestandteile durch die Gegenwart der andern und durch die Temperatur nicht wesentlich beeinflusst werden.

Die Zahlenwerte haben natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit und sollen nur über die ungefähre Grössenordnung Aufschluss geben.

Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass in den von uns benutzten Gefässen alle Lösungen, welche mehr Anthracen enthalten als 10 Millimol/Liter, praktisch alles auffallende Licht absorbieren. Um daher eine Erklärung dafür zu finden, dass trotzdem der Grenzwert von K erst bei einer viel höhern Konzentration erreicht wird, müssen wir die Annahme machen, dass ausser durch Absorption von Anthra-

[1]) c bedeutet die Konzentration in Millimol/Liter, l die Dicke der durchstrahlten Schicht.

cen, noch auf einem andern Wege ein Teil des in die Lösung eindringenden Lichtes verschwindet.

Es ist möglich, dass die an den Dampfblasen total reflektierten Lichtmengen teilweise unabsorbiert das Gefäss wieder verlassen. Der vom Licht in der Lösung durchlaufene Weg würde demnach nicht derjenige sein, der der Berechnung zugrunde gelegt wurde, sondern kürzer, die Absorption also geringer als die berechnete. Versuch 120 und 121 der Tabelle 2 deuten jedoch an, das der K-Wert bei abgelenkten und nicht abgelenkten Dampfblasen nahezu der gleiche ist.

5. Annahme zweier stark absorbierender Stoffe.

Eine befriedigende Deutung erfahren die beobachteten Erscheinungen jedoch, wenn man die Anwesenheit einer zweiten stark absorbierenden Substanz von variabler Konzentration annimmt. Die folgenden Betrachtungen gelten für alle Formulierungen der Beziehungen zwischen D und A, welche bei totaler Lichtabsorption einen konstanten D-Wert ergeben. Sie seien hier nur für die bei weitem einfachste Annahme „L" entwickelt, welche besagt, dass die photochemische Wirkung proportional dem absorbierten Lichteffekte ist.

Wenn Licht gleichzeitig von mehrern Medien absorbiert wird, so lässt sich die Verteilung des absorbierten Teils auf die verschiedenen Stoffe folgendermassen ermitteln:

$$-dI_x = I_x(m_1c_1 + m_2c_2 + \cdots)dx.$$

I_x bedeutet die in der Schicht x herrschende Lichtintensität; $m_1 m_2 \cdots$ die Extinktionkoeffizienten, $c_1c_2 \cdots$ die Konzentration der Stoffe $1, 2, \cdots$

Die am Ende der l cm langen Schicht austretende Lichtintensität ist:

$$I_l = I_0 e^{-(m_1c_1 + m_2c_2 + \ldots)l},$$

die totale absorbierte Lichtmenge:

$$L_{tot} = I_0(1 - e^{-(m_1c_1 + m_2c_2 + \ldots)l}). \qquad (10)$$

Wie sich leicht ableiten lässt, verteilt sich der gesamte absorbierte Lichteffekt auf die einzelnen absorbierenden Bestandteile nach der Gesellschaftsregel im Verhältnis der Produkte mc:

$$L_1 = L_{tot}\frac{m_1c_1}{\Sigma mc}; \qquad L_2 = L_{tot}\frac{m_2c_2}{\Sigma mc} \cdots.$$

L_1 und L_2 bedeuten die von den Stoffen 1, resp. 2 absorbierten Lichteffekte[1]).

[1]) Diese Gleichungen sowie die weitern Auseinandersetzungen gelten streng genommen nur für monochromatisches Licht. Bei dem relativ engen Spektralgebiet, das in unsern Versuchen photochemisch wirksam war, erscheint es berechtigt, in erster Annäherung das verwendete Licht als monochromatisch zu betrachten.

Auf unsern Fall angewandt, muss beachtet werden, dass lediglich der von A absorbierte Teil der chemisch wirksamen Lichtart (L_A) für die photochemische Reaktion in Betracht kommt, so dass, da nach den frühern Ausführungen D proportional L_A ist, D_{lim} erst dann erreicht werden kann, wenn L_A praktisch $= L_{\text{tot}}$ geworden ist. Man muss demnach streng unterscheiden zwischen chemisch und thermisch absorbiertem Licht.

Nach den Angaben auf Seite 406 werden in einer ca. 20millimolaren Anthracenlösung nur ca. 50% des auffallenden Lichtes chemisch absorbiert, der Rest, ebenfalls fast ca. 50% dagegen unproduktiv, rein thermisch. Es lässt sich leicht zeigen, dass diese rein thermische Absorption nicht durch das anwesende Dianthracen, resp. das Lösungsmittel verursacht wird.

Bei Benutzung der Zahlen auf Seite 407 ergibt sich, dass unter den Bedingungen des Versuches 100 (Tabelle 1) nach Durchstrahlung einer Schicht von 5 mm Dicke nur noch 0·5% des auffallenden Lichts durchgelassen würden. Die Lichtabsorption ist demnach in den Versuchsgefässen praktisch vollständig. Die Lösung enthält 17·1 Millimole A und 5·35 Millimole D. Das absorbierte Licht verteilt sich demnach auf die einzelnen absorbierenden Medien folgendermassen:

$$L_A = 88\% . L_{\text{tot}}; \qquad L_D = 10\% . L_{\text{tot}}; \qquad L_{\text{Lös}} = 2\% . L_{\text{tot}}.$$

Wie ersichtlich, sind die Absorptionen von Dianthracen und Phenetol viel zu gering, um das experimentell gefundene Verhältnis zwischen D_{lim} und D zu erklären, welches ca. 1:0·5 ist, während nach der berechneten Verteilung 1:0·88 resultieren sollte.

Es muss vielmehr angenommen werden, dass bei der Reaktion stoffe auftreten, die ihrerseits sehr stark rein thermisch absorbieren. Mit einer derartigen Annahme wollen wir uns im folgenden beschäftigen.

6. Annahme absorbierender Zwischenstoffe[1]).

Es soll im folgenden gezeigt werden, dass zwei nicht sehr verschiedene spezielle Annahmen über den Mechanismus der photochemischen Umwandlung von Anthracen in Dianthracen imstande sind, sämtliche bisher beobachteten Erscheinungen zum Teil quantitativ, zum Teil qualitativ zu erklären.

Die erste Annahme ist:

[1]) Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch die von Bunsen und Roscoe angenommene „photochemische Extinktion“ auf einer Lichtabsorption durch Zwischenstoffe bei der Reaktion beruht.

$$\underset{\text{langsam}}{A + L_A \xrightarrow{(1)} A_1}; \qquad \underset{\text{schnell aber nicht momentan}}{2A_1 \xrightarrow{(2)} D}; \qquad \underset{\text{langsam}}{D \xrightarrow{(3)} A}. \tag{I}$$

Es bedeutet dies: Anthracen wandelt sich unter Lichtabsorption in ein stark thermisch absorbierendes „Photoanthracen“ A_1 um. Dies geht nach den gewöhnlichen kinetischen Gesetzen in Dianthracen über, welches sich seinerseits in Anthracen zurückverwandeln kann. Reaktion (1) geht ausschliesslich im Licht, (2) und (3) auch im Dunkeln vor sich.

Die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen sind zu formulieren:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{KL_A}{V} - k_1(D); \quad \text{und:} \quad +\frac{d(D)}{dt} = k_2(A_1^2) - k_1(D).$$

Die Bedeutung der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten k ergibt sich von selbst. Im stationären Zustand sind beide Gleichungen $= 0$, und unter Berücksichtigung der Tatsache, dass:

$$L_A = L_{\text{tot}} \frac{m_A(A)}{m_A(A) + m_{A_1}(A_1)},$$

lässt sich leicht ableiten:

$$(A) = \frac{m_{A_1}}{m_A} \frac{(D)^{3/2} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}}{\frac{L_{\text{tot}}}{V}\frac{K}{k_1} - (D)}.$$

Wenn $(A) = \infty$ wird, kann, da (D) immer endlich bleibt, die rechte Seite der Gleichung nur $= \infty$ werden, wenn: $(D_{\text{lim}}) = \frac{L_{\text{tot}} K}{V k_1}$ wird.

Wenn wir nun für das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\frac{m_{A_1}}{m_A}$ und für $\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$ die Bezeichnung M und k einsetzen, erhalten wir die Beziehung zwischen (A) und (D):

$$(A) = M \frac{k(D)^{3/2}}{(D)_{\text{lim}} - (D)}. \tag{11}$$

Die zweite Annahme ist:

$$\underset{\text{momentan}}{A + L_A \overset{(1)}{\rightleftarrows} D_1}; \qquad \underset{\text{langsam}}{D_1 \xrightarrow{(2)} D}; \qquad \underset{\text{langsam}}{D \xrightarrow{(3)} A}. \tag{II}$$

Es bedeutet dies: Anthracen steht in einem momentan sich einstellenden photochemischen Gleichgewicht mit einem thermisch stark absorbierenden „Photodianthracen“ D_1. Dieses wandelt sich langsam

in das analytisch nachweisbare Dianthracen D um, und dieses geht wiederum in A über. Reaktion (1) ist die eigentliche Lichtreaktion, (2) und (3) gehen auch im Dunkeln vor sich.

Die Geschwindigkeitsgleichungen sind:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{K' L_A}{V} - k_1'(D) - k_2'(D_1); \quad +\frac{d(D)}{dt} = k_3'(D_1) - k_1'(D).$$

Da $L_A = L_{tot} \frac{m_A(A)}{m_A(A) + m_{D_1}(D)_1}$ ist, lässt sich für den stationären Zustand die Gleichung ableiten:

$$(A) = \frac{m_{D_1}}{m_A} \frac{\frac{k_1'}{k_3'}(D)^2}{\frac{L_{tot}}{V}\frac{K'}{k_1'}\frac{k_2'}{k_3' + k_2'} - (D)}.$$

Für $(A) = \infty$ wird $(D)_{lim} = L_{tot} \frac{\frac{K'}{k_1'}\frac{k_3'}{k_3' + k_2'}}{V}$.

Wenn wir nun wie vorher M' für $\frac{m_{D_1}}{m_A}$ und k' für $\frac{k_1'}{k_3'}$ einsetzen, erhalten wir die zweite Beziehung zwischen (A) und (D):

$$(A) = M' \frac{k'(D)^2}{(D)_{lim} - (D)}. \tag{12}$$

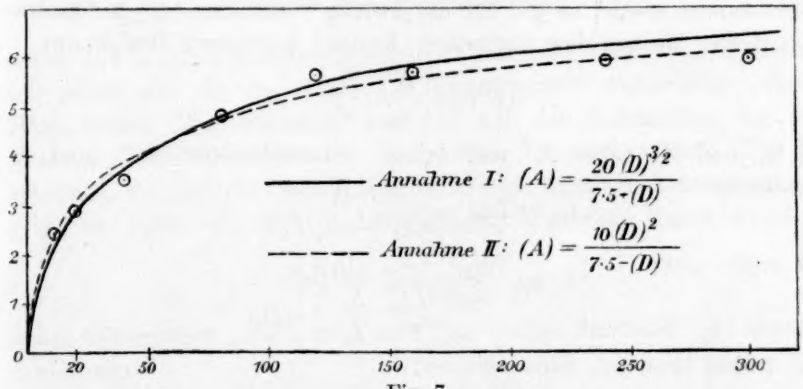


Fig. 7.

Dass beide in der Formulierung sehr ähnliche Annahmen I und II die Veränderung des stationären Zustandes bei variierter Anthracenkonzentration gut darstellen, ist aus der Fig. 7 zu ersehen. Bei der Berechnung wurden folgende Zahlenwerte benutzt:

Für Annahme (I) $(a) = \frac{20(D)^{3/2}}{7{\cdot}5 - (D)}$,

„ „ (II) $(a) = \frac{10(D)^2}{7{\cdot}5 - (D)}$.

Über die Mengenverhältnisse, in denen sich die beiden angenommenen Zwischensubstanzen A_1 oder D_1 an der Reaktion beteiligen, kann vorläufig nichts ausgesagt werden. Es wurde angenommen, dass sie nur in geringen Mengen zugegen sind, und dass sie mithin stark lichtabsorbierend sind.

7. Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei der Übertragung der hier für den stationären Zustand entwickelten Überlegungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Dianthracenbildung stösst man bei der ersten Annahme (I) auf rechnerische Schwierigkeiten, es lässt sich jedoch ohne weiteres übersehen, dass das zu Beginn gebildete Photoanthracen (A_1) bei geringen Anthracenkonzentrationen einen relativ grössern Bruchteil des totalen absorbierten Lichts für sich thermisch in Anspruch nimmt, als bei konzentriertern Lösungen, so dass in letztern die Reaktion schneller verlaufen wird, als in erstern, wie es tatsächlich beobachtet wurde.

Bei der zweiten Annahme (II) ist die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der (A)-Konzentration auch formell leicht zu begründen. Da die eigentliche reversible Lichtreaktion unmessbar schnell angenommen wurde, so gilt für die jeweilig vorhandene (D_1)-Konzentration immer die aus dem stationären Zustand berechnete Beziehung:

$$(D') = \frac{K'}{k_2'} \frac{L_A}{V},$$

da k_1' und k_3' neben K' und k_2' zu vernachlässigen sind, und da wiederum:

$$L_A = L_{tot} \frac{m_A(A)}{m_A(A) + m_{D_1}(D_1)}$$

ist, ergibt sich:

$$(A) = \frac{m_{D_1}}{m_A} \frac{(D_1)^2}{\frac{L_{tot}}{V} \frac{K'}{k_2'} - (D_1)};$$

wie früher lässt sich dann ableiten:

$$(D_1)_{lim} = \frac{L_{tot}}{V} \frac{K'}{k_2'} \quad \text{und:} \quad (A) = M' \frac{(D_1)^2}{(D_1)_{lim} - (D_1)}. \qquad (13)$$

Die Beziehungen zwischen (D_1) und (A) sind also formell dieselben, wie zwischen (D) und (A), und da die Bildungsgeschwindigkeit von (D) direkt proportional der jeweiligen Konzentration von (D_1) ist, gelten für

die Reaktionsgeschwindigkeit dieselben Gesetzmässigkeiten, wie sie für die stationären Zustände erfahrungsgemäss erkannt und theoretisch abgeleitet wurden.

Es soll hier noch auf einen besondern Umstand, der durch die Annahme (II) postuliert wird, hingewiesen werden. Da (D_1) im momentanen Gleichgewicht mit (A) steht, so ist seine Verteilung im ganzen Reaktionsraum nicht homogen. Da es proportional L_A ist, so ist die Konzentration des Photodianthracens eine ähnliche Funktion der Schichtdicke, wie die Lichtintensität selbst. Auf die integrale Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens hat jedoch diese Inhomogenität keinen Einfluss, da (D) und (D_1) miteinander durch eine Reaktion erster Ordnung verbunden sind.

8. Abweichungen von den einfachen Gesetzen in verdünnten Anthracenlösungen.

Als Folgerung aus den Annahmen I und II ergab sich bei sehr grosser Anthracenkonzentration der Lösungen:

$$(D_{\text{lim}})_{(\text{I})} = L_{\text{tot}} \frac{K}{k_1 V} \quad \text{und:} \quad (D_{\text{lim}})_{(\text{II})} = L_{\text{tot}} \frac{K' k_3'}{k_1' (k_3' + k_2') V}.$$

Da nun L_{tot} proportional der auffallenden Lichtintensität I_0 und der bestrahlten Oberfläche q ist, so ergibt sich:

$$(D)_{\text{lim}} = \frac{I_0 q}{V} \varkappa \quad \text{oder} \quad \frac{I_0 q}{V} \varkappa'. \tag{14}$$

wo $\varkappa$ und $\varkappa'$ neue zusammengezogene Konstanten bedeuten. Im Grenzfall gelten also die im ersten Teil experimentell abgeleiteten Gesetzmässigkeiten: Proportionalität von (D) mit der Lichtstärke, der bestrahlten Oberfläche und dem reziproken Volumen, scharf. Um zu erkennen, wie sich die Verhältnisse bei kleinen Anthracenkonzentrationen gestalten, wollen wir die aus Annahme (II) abgeleitete Beziehung (12):

$$(A) = M' \frac{k' (D)^2}{(D)_{\text{lim}} - (D)}$$

näher betrachten[1]). Wenn man für $(D)_{\text{lim}}$ obigen Ausdruck (14) einsetzt erhält man:

$$(A) = M' \frac{k' (D^2)}{I_0 q \frac{1}{V} \varkappa' - (D)}.$$

[1]) Für Annahme (I) würden sich die folgenden Abteilungen durchaus analog entwickeln lassen.

Wenn man zunächst (A), q und $\frac{1}{V}$ konstant annimmt, so gelingt es, eine Beziehung zwischen der Veränderlichkeit von (D) mit I_0 aufzustellen:

$$\frac{\partial(D)}{\partial I_0} = \frac{q \cdot \frac{1}{V} \varkappa'}{\frac{2M' k'(D)}{(A)} + 1}. \tag{15}$$

Aus der Betrachtung dieser Formel geht hervor, dass nur bei sehr grosser A-Konzentration (D), welches immer endlich bleibt, sich proportional I_0 ändert. Bei endlichem (A) ist die rechte Seite des Ausdrucks stets $< q \frac{1}{V} \varkappa'$, und zwar vergrössert sich diese Abweichung mit zunehmender Verdünnung.

Experimentell wurden diese Abweichungen in dem von der Theorie vorausgesehenen Sinne stets gefunden. Einige Beispiele seien in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

Nr. der Versuche	Lösungsmittel Temperatur	C_A	Verhältnis der Lichtstärken	Verhältnis der C_D-Werte	Bemerkungen
48 und 49	Phenetol 170°	40	1·5 : 1	1·4 : 1	Teil I, Tab. 3
46 und 47	Anisol 154	40	4 : 1	3·7 : 1	Teil I, Tab. 5
142 und 143	Phenetol 167	40	9 : 1	7·8 : 1	Teil II, Tab. 2
153 und 153a.	Phenetol 167	10	9 : 1	7·6 : 1	Teil II, Tab. 2

Wenn man q oder $\frac{1}{V}$ als Variable einführt, lassen sich analoge Gleichungen für $\frac{\partial(D)}{\partial q}$ und $\frac{\partial(D)}{\partial\left(\frac{1}{V}\right)}$ ableiten, für deren Richtigkeit auch experimentell Andeutungen gefunden wurden. Weiter lässt sich ganz allgemein voraussehen, dass die Abweichungen von den lim.-Gesetzen um so grösser sind, je weiter (D) vom $(D)_{\text{lim.}}$-Wert entfernt ist.

9. Betrachtung des Temperatureinflusses.

Es ist experimentell (Teil I) festgestellt worden, dass die Proportionalitätsfaktoren k und k' [Gleichung (11) und (12)] stark von der Temperatur beeinflusst werden, und zwar vergrössern sie sich mit sinkender Temperatur. Bei der Aufstellung der Komponenten dieser Konstanten:

$$k = \frac{K}{k_1} \quad \text{oder:} \quad k' = \frac{k_3'}{k_1'} \frac{K'}{k_2' + k_3'}$$

Annahme I Annahme II

wurde angenommen, dass nur K oder K' die Geschwindigkeitsfaktoren der eigentlichen Lichtreaktion sind, während die andern die Eigenschaften rein chemischer Geschwindigkeitskoeffizienten haben. Der Einfluss der Temperatur macht sich also auf die letztern nach den gebräuchlichen Anschauungen in nahezu gleichartiger Weise geltend. Die starke Veränderung von k oder k' mit der Temperatur lässt sich demnach so erklären, dass die eigentliche Lichtreaktion nur einen kleinen Temperaturkoeffizienten hat. Es stimmt diese Folgerung mit der häufig experimentell festgestellten Tatsache überein, dass einsinnig verlaufende photochemische Reaktionen nur in geringem Masse von der Temperatur beeinflusst werden[1]). Im Teil I wurde dasselbe auch für die von uns betrachtete Reaktion beobachtet.

Da nun eine Erniedrigung der Temperatur den Wert von $(D)_{\text{lim.}}$ vergrössert, so ist bei der Untersuchung der Anfangsbildungsgeschwindigkeit des Dianthracens bei niedern Temperaturen eine grössere Abweichung von den lim.-Gesetzmässigkeiten zu erwarten, als bei höhern. So wurde tatsächlich in Phenetol mit sinkender Temperatur eine zunehmende Abhängigkeit der (D)-Bildungsgeschwindigkeit von dem (A)-Gehalt der Lösung beobachtet. Nach Tabelle 11 (Teil I, Seite 319) ist die scheinbare Ordnung der Reaktion bei 167° 0·04, bei 160° 0·28 und bei 154° 0·5.

Schlussbetrachtungen.

Es hat sich bei der Diskussion der beiden Annahmen:

I. $A + L_A \rightarrow A_1$; (langsam) $\quad 2A_1 \rightarrow D$; (schnell aber nicht momentan) $\quad D \rightarrow A$; (langsam)

II. $A + L_A \rightleftarrows D_1$; (momentan) $\quad D_1 \rightarrow D$; (langsam) $\quad D \rightarrow A$; (langsam)

ergeben, dass die theoretischen Konsequenzen derselben vollkommen mit dem bis jetzt vorliegenden experimentellen Material über unsere Reaktion in Einklang zu bringen sind. Dass sie jedoch nicht rein hypothetisch sind, geht aus der Tatsache hervor, dass sie einerseits durch einige andere experimentelle Beobachtungen gestützt werden, anderseits eine Reihe von Konsequenzen voraussehen lassen, für die sich auf andern

[1]) Vgl. Zusammenstellung bei Goldberg, loc. cit.

Gebieten zahlreiche Analogien finden lassen. Ihre Prüfung ist experimentell durchaus möglich und auch teilweise schon in Angriff genommen.

Annahme I und II würden gemeinsam involvieren, dass die Lichtabsorption in Anthracenlösungen eine anomale ist, dass der Extinktionskoeffizient keine konstante Grösse ist, sondern in funktioneller Beziehung zur Intensität des auffallenden Lichts, zur Schichtdicke und zur Konzentration der Lösung steht[1]). Nach der ersten Annahme I würde der Extinktionskoeffizient eine Funktion der Belichtungszeit sein. Wenn man (in Annahme II) die erste Reaktion mit der Fluoreszenz der Anthracenlösungen[2]) in Verbindung bringt, d. h. die Tatsache annimmt, dass das unter Lichtabsorption gebildete D_1 unter Lichtemission wieder in Anthracen übergeht, so erhält unsere Ansicht eine wesentliche Stütze in den Untersuchungen von Nichols und Meritt, welche beobachteten, dass Fluoresceïnlösungen während der Fluoreszenz ihre absorbierenden Eigenschaften verändern[3]).

Eine weitere Ähnlichkeit mit unserer photochemischen Reaktion zeigen fluoreszierende und phosphoreszierende Substanzen in ihrem Verhalten bei extremen Temperaturunterschieden[4]). Es geht daraus hervor, dass die eigentliche Lichtreaktion des diesen Erscheinungen zugrunde liegenden chemischen Vorgangs einen sehr kleinen Temperaturkoeffizienten hat, während die unter Lichtemission verlaufende Gegenreaktion den für chemische Reaktionen üblichen zu haben scheint. Es soll auf diese Verhältnisse hier nicht weiter eingegangen werden.

Dass die beiden andern Reaktionen der Annahme II ($D_1 \rightarrow D$ und $D \rightarrow A$) tatsächlich irreversibel sind, ergibt sich aus der praktischen Unmöglichkeit, Anthracen im Dunkeln in Dianthracen überzuführen, und aus der Tatsache, dass bei der Umwandlung von D in A weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur, weder durch das Auge, noch durch die photographische Platte die geringste Spur einer Lichtemission nachgewiesen werden konnte.

---

[1]) Vgl. Grünbaum, Drud. Ann. **12**, 1004 (1903). — Bunsen-Roscoe, Photochemische Extinktion.

[2]) Unsere Bemerkung im Teil I, Seite 302, bezüglich der Fluoreszenz des Anthracens im Quecksilberbogenlicht muss dahin richtig gestellt werden, dass die Substanz allerdings eine deutlich schwache Fluoreszenz zeigt, so dass wir jetzt mit Orndorff und Cameron dahin übereinstimmen, dass die chemische Umwandlung mit der Fluoreszenz verknüpft zu sein scheint.

[3]) Phys. Review **19**, 396 (1904); vgl. auch Burke, Phil. Trans. **191 A**, 87 (1898), und die entgegengesetzte Beobachtung von C. Carmichel, Compt. rend. **140**, 139 (1905).

[4]) Phys. Review **18**, 355 (1904).

Eine verschiedene Wirkung würde bei der ersten und zweiten Annahme eine intermittierende Belichtung auf die lichtempfindliche Reaktion ausüben. Während der photochemische Effekt bei Annahme II in direkter Beziehung zur mittlern Lichtstärke stehen würde (wie es z. B. bei der physiologischen Aufnahme von Lichteindrücken durch das Auge der Fall ist), würde die erste Annahme eine Veränderung der Wirkung mit der Dauer der Periode der intermittierenden Belichtung involvieren (photographische Platte).

Mit der weitern Prüfung der hier angedeuteten physikalischen und chemischen Konsequenzen obiger Überlegungen, welche vielleicht einer Verallgemeinerung auf andere photochemische Erscheinungen (Induktion, Deduktion usw.) fähig sind, ist der eine von uns zurzeit beschäftigt.

Zusammenfassung.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Untersuchung stellt eine Ergänzung des in einer frühern Mitteilung wiedergegebenen Materiales dar. Es wird gezeigt:

1. dass die Kurve, welche die Abhängigkeit der Dianthracenkonzentration im stationären Zustand von dem Anthracengehalt der Lösung darstellt, sich, ohne ein Maximum zu erreichen, einem Grenzwert nähert.

2. dass bei grossen Unterschieden der Belichtung sich geringe Abweichungen von den früher festgelegten Gesetzmässigkeiten zeigen, und und zwar in der Richtung, dass die Proportionalität nicht ganz, sondern nur in etwas kleinerem Masse erreicht wurde.

3. Nach den Versuchen hat eine Variation in der Stärke und Art der Rührung keinen merklichen Einfluss auf (D).

4. Der Grad der Lichtschwächung durch Anthracen- und Dianthracenlösungen wurde teils qualitativ, teils quantitativ ermittelt.

5. Es wurde festgestellt, dass die Art des Lösungsmittels einen spezifischen Einfluss auf die Reaktion ausübt.

Im theoretischen Teil wurde gezeigt:

6. Die Wittwer-Nernstsche allgemeine Formulierung des photokinetischen Grundgesetzes:

$$v = K I C_1^{n_1} C_2^{n_2} \cdots - K' C_1'^{n_1'} C_2'^{n_2'} \cdots$$

vermag die experimentellen Ergebnisse unserer Untersuchung nicht darzustellen, selbst bei Berücksichtigung der üblichen Annahmen über Lichtabsorption, Diffusion usw.

7. Es ergab sich auf Grund der bisherigen photochemischen Untersuchungen, dass die „Ordnung", mit der sich ein lichtempfindlicher Stoff an einer photochemischen Reaktion beteiligt, wahrscheinlich stets $= 1$ ist.

8. Auf Grund dieser Tatsache konnte das photokinetische Grundgesetz in folgender speziellen Formulierung ausgesprochen werden:

$$v(d\varrho) = KdL_A(B)^\beta \cdots - K'(C)^\gamma(D)^\delta \ldots (d\varrho).$$

In Worten: Die pro Zeiteinheit in einem Volumenelement $d\varrho$ veränderte Menge eines lichtempfindlichen Stoffes A ist proportional der in derselben Zeit in diesem Volumenelement von A absorbierter Lichtmenge dL_A. Der Proportionalitätsfaktor $K.(B)^\beta \ldots$ ist von der Konzentration der übrigen lichtempfindlichen Stoffe abhängig.

9. Es wurde auf den stationären Charakter der photochemischen „Gleichgewichte" hingewiesen und der fundamentale Unterschied zwischen photochemischen und rein chemischen Gleichgewichten betont. Insbesondere wurde darauf hingewiesen, dass bei den photochemischen „Gleichgewichten" im Gegensatz zu den rein chemischen, die „Ordnung" eine anomale sein kann.

10. Auf Grund dieser Überlegungen konnte qualitativ die experimentelle Tatsache erklärt werden, dass die Dianthracenkonzentration mit steigender Anthracenkonzentration einen obern Grenzwert erreicht. Quantitativ stimmten indes die Beträge des absorbierten Lichteffekts mit den Gleichgewichtskonzentrationen des Dianthracens unterhalb des Grenzwertes nicht überein.

11. Um diese quantitative Übereinstimmung zu erhalten, wurde die Existenz von absorbierenden Zwischenstoffen bei der Reaktion angenommen.

12. Zwei nicht sehr verschiedene spezielle Annahmen wurden ausführlich diskutiert. Sie erwiesen sich als brauchbar zur Erklärung aller von uns bisher gefundenen experimentellen Beobachtungen.

Anhang.

I. Geschwindigkeit und stationärer Zustand bei unendlich starker Durchrührung.

Die theoretische Behandlung des Problems einer umkehrbaren photochemischen Reaktion im homogenen System kann auf folgende Weise durchgeführt werden:

Eine Lösung, die sich in einem Gefäss von Volumen V befindet, werde durch eine ebene Blende von der Öffnung q qcm senkrecht mit homogenem Licht bestrahlt. Die Dicke der belichteten Schicht sei l. In der vordersten Flüssigkeitsschicht herrsche die Lichtintensität I_0.

Um die Betrachtung dem experimentellen Material anzupassen, werde angenommen, dass die Lösung so stark gerührt sei, oder dass die Reaktion so langsam verlaufe, dass die Konzentration in jedem Moment in allen Punkten des gesamten Volumens die gleiche sei.

Bei der von uns untersuchten Umwandlung des Anthracens (A) in Dianthracen (D) sind diese Bedingungen wahrscheinlich erfüllt.

Wir berechnen die zeitliche Änderung der Anthracenmenge einzeln sowohl für den hellen Raum ql, wie für den dunklen Raum $(V-ql)$.

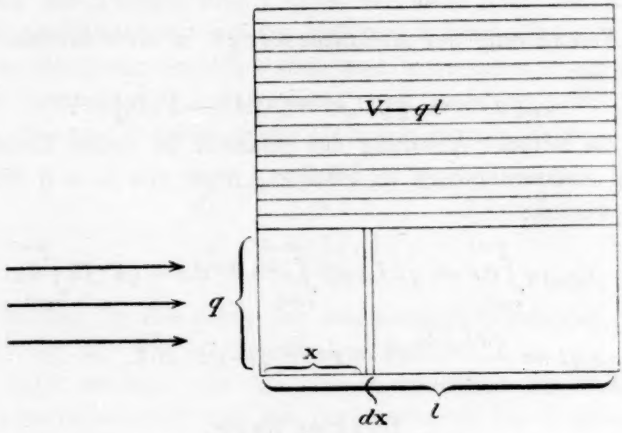


Fig. 8.

1. Heller Raum.

Unter der Annahme, dass das Massenwirkungsgesetz gültig ist, unter der Voraussetzung, dass nur die Umwandlung des Anthracens vom Lichte beeinflusst wird[1]), und die Umwandlungsgeschwindigkeit der Lichtstärke proportional ist, gilt für die Geschwindigkeit v der Änderung der Anthracenkonzentration in der Schicht dx die Beziehung[2]):

$$v_{x\,\text{hell}} = -\left(\frac{dA}{dt}\right)_x = kI_x(A)^2 - k'(D), \qquad (1)$$

worin I_x die in der betreffenden Schicht herrschende Lichtstärke ist.

Nach den Bunsen-Roscoe-Beerschen Gesetzen wird die Abnahme der Intensität des homogen angenommenen Lichtes mit dem Ex-

[1]) Vgl. die Betrachtungen zu den Tabellen 13—15 (Teil I).

[2]) Streng betrachtet ist die Umwandlungsgeschwindigkeit einer additiven Grösse ($k_{\text{dunkel}} + kI$) proportional, wo k (dunkel) die Reaktionsgeschwindigkeit im Dunkeln bedeutet. Da jedoch die Dunkelversuche gezeigt haben, dass bei Abwesenheit von Licht praktisch kein Dianthracen gebildet wird, so kann man $k_{\text{dunkel}} = 0$ setzen

tinktionskoeffizienten m, der Konzentration des Anthracens (A)[1]) und der durchstrahlten Schichtdicke x durch die Gleichung verbunden:

$$-dI = Im(A)\,dx.$$

Durch Integration erhält man für die Intensität I_x nach Durchstrahlung der Schichtdicke x:

$$I_x = I_0 e^{-m(A)x}. \tag{2}$$

Durch Einsetzen von (2) in (1) entsteht:

$$v = -\frac{d(A)}{dt} = kI_0 e^{-m(A)x}(A)^2 - k'(D). \tag{3}$$

Die Veränderung der Anthracenmenge in einer Schicht von der Dicke dx ist:

$$v_{x\,\text{hell}}\,q\,dx = q\,[kI_0 e^{-m(A)x}(A)^2 - k'(D)]\,dx.$$

Um die zeitliche Änderung der gesamten im hellen Raum ql befindlichen Anthracenmenge zu erhalten, muss von $x = 0$ bis $x = l$ integriert werden:

$$v_{x\,\text{hell}}\,q\int_{x=0}^{x=l} dx = qkI_0(A)^2\int_{x=0}^{x=l} e^{-m(A)x}\,dx - qk'(D)\int_{x=0}^{x=l} dx,$$

$$v_{\text{hell}}\,ql = \frac{qkI_0(A)}{m}(1 - e^{-m(A)l}) - qk'(D)\,l. \tag{4}$$

2. Dunkler Raum.

Im dunkeln Teile des Raumes wird in der Gleichung (3) das Glied mit $I_0 = 0$ und:

$$-\frac{d(A)}{dt} = v_{\text{dunkel}} = -k'(D).$$

Die Änderung der Anthracenmenge in diesem Teil vom Volumen $(V - ql)$ ist:

$$v_{\text{dunkel}} \cdot (V - ql) = -k'.(D).(V - ql). \tag{5}$$

3. Gesamtraum.

Aus (4) und (5) ergibt sich die Grösse der Gesamtänderung der Anthracenmenge:

$$[v_{\text{hell}}\,ql + v_{\text{dunkel}}(V - ql)] = \frac{qkI_0(A)}{m}(1 - e^{-m(A)l}) - k'(D)V,$$

und durch Division durch das Gesamtvolumen V erhält man die Ände-

---

[1]) Es wird zunächst angenommen, dass das im Lichte entstehende Dianthracen, sowie das Lösungsmittel für die chemisch wirksamen Strahlen vollkommen durchlässig ist.

rung der gesamten Konzentration mit der Zeit:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{qkI_0(A)}{m.V}(1-e^{-m(A)l}) - k'(D). \tag{6}$$

Im stationären Zustand, d. h. wenn in jedem Zeitmoment ebenso viel Anthracen entsteht wie verschwindet, ist:

$$-\frac{d(A)}{dt} = 0, \text{ d. h. } (D) = \frac{k}{k'}\cdot\frac{qI_0(A)}{mV}(1-e^{-m(A)l}). \tag{7}$$

Wenn das Produkt $m(A)l$ gross ist, d. h. wenn der molekulare Extinktionskoeffizient m, oder die Anthracenkonzentration (A), oder die Dicke der belichteten Schicht l gross sind, konvergiert $e^{-m(A)l}$ gegen 0, d. h. das gesamte eindringende Licht wird absorbiert, und die Gleichungen (6) und (7) gehen in die einfachen Formen über:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{qkI_0(A)}{mV} - k'(D) \tag{6a}$$

und:

$$(D) = \frac{kqI_0(A)}{k'mV}. \tag{7a}$$

Es ist dies die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit, resp. des Gleichgewichts für eine monomolekulare Reaktion.

Im Licht erscheint also bei starker Absorption die Ordnung der Reaktionsgeschwindigkeit und des Gleichgewichts um 1 gesunken, da die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen nach den stöchiometrischen Verhältnissen eine Reaktion zweiter Ordnung ist:

$$2A \rightleftarrows D.$$

Wenn anderseits die gesamte Lichtabsorption sehr klein wäre, d. h. bei kleinem m oder kleiner Anthracenkonzentration oder kleiner Schichtdicke 1 konvergiert $(1-e^{-m(A)l})$ gegen $m(A)l$, und (6) und (7) würden folgende Formen annehmen:

$$-\frac{d(A)}{dt} = \frac{qkI_0l(A)^2}{V} - k'(D) \tag{6b}$$

und:

$$(D) = \frac{kqI_0l(A)^2}{k'V}. \tag{7b}$$

Die Reaktionsordnung erschiene also ungeändert. Da nun die wirklich vorkommenden Lichtabsorptionen zwischen 0 und ∞ liegen, so muss die scheinbare Reaktionsordnung zwischen 2 und 1 liegen[1]).

[1]) Auf ganz analoge Weise lässt sich ableiten, dass bei einer photochemischen monomolekularen Reaktion die scheinbare Reaktionsordnung dem Grade der Lichtabsorption entsprechend zwischen 0 und 1 liegen würde.

II. Stationärer Zustand unter Berücksichtigung des Konzentrationsausgleiches durch Diffusion.

Da die Diffusion unabhängig von einer gleichzeitigen chemischen Reaktion stattfindet, so wird die gesamte zeitliche Änderung der Konzentration in einem Raumelement sich algebraisch aus der durch Diffusion bedingten und der durch das Licht hervorgerufenen zusammensetzen.

1. Wir schränken unsere Aufgabe ein, indem wir ein prismatisches Gefäss von der Dicke l (Fig. 9) betrachten, dessen unbedeckte Vorderwand vom Querschnitt $q = 1$ senkrecht vom Licht getroffen wird. Das Innere des Gefässes werde nicht gerührt, dann müssen (aus Symmetriegründen) die Flächen gleicher Zusammensetzung senkrecht zur Strahlungsrichtung stehende Ebenen sein. Wir nehmen ferner an, dass die Diffusionskoeffizienten unabhängig von Konzentration, Lichtstärke usw. im ganzen Raum konstant sind.

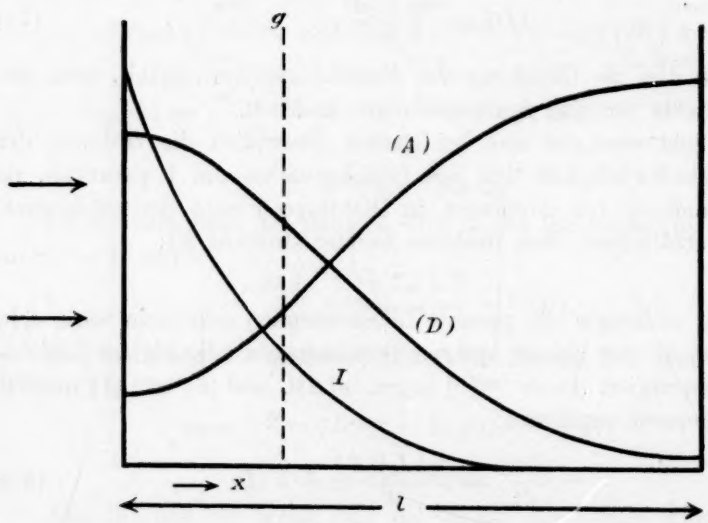


Fig. 9.

Wir formulieren die zeitliche Konzentrationsänderung in einer solchen um x von der Vorderwand abstehenden Ebene:

$$+\frac{d(A)}{dt} = \Delta_A \frac{d^2(A)}{dx^2} - [Ik(A)^2 - k'(D)], \tag{1}$$

$$+\frac{d(D)}{dt} = \Delta_D \frac{d^2(D)}{dx^2} + \tfrac{1}{2}[Ik(A)^2 - k'(D)]. \tag{1a}$$

Gesamtänderung. Durch Diffusion. Photochemisch.

Im zeitlich stationären Zustand sind:

$$\frac{d(A)}{dt} = 0 \text{ und: } \frac{d(D)}{dt} = 0.$$

Folglich:
$$\frac{d^2(A)}{dx^2} = \frac{1}{\Delta_A}[Ik(A)^2 - k'(D)], \tag{2}$$

$$\frac{d^2(D)}{dx^2} = -\frac{1}{2\Delta_D}[Ik(A)^2 - k'(D)]. \tag{2a}$$

Hieraus:
$$\frac{d^2(A)}{dx^2} = -2\,\frac{\Delta_D}{\Delta_A}\,\frac{d^2(D)}{dx^2}, \tag{3}$$

und durch Integration:

$$\frac{d(A)}{dx} = -2\,\frac{\Delta_D}{\Delta_A}\cdot\frac{d(D)}{dx}. \tag{4}$$

Die Integrationskonstante ist $= 0$, da für $\frac{d(D)}{dx} = 0$ gleichzeitig auch $\frac{d(A)}{dx} = 0$ wird. Wie leicht ersichtlich, müssen nämlich an der Vorderfläche ($x = 0$) und Hinterfläche ($x = l$) sämtliche Konzentrationsgefälle $= 0$ sein. Also:

$$\left[\frac{d(A)}{dx}\right]_{\substack{x=0\\x=l}} = 0, \qquad \left[\frac{d(D)}{dx}\right]_{\substack{x=0\\x=l}} = 0. \tag{5}$$

Durch Integration von (4) erhalten wir endlich:

$$(A) = -2\,\frac{\Delta_D}{\Delta_A}(D) + S,$$

wo S die Integrationskonstante ist, oder:

$$(D) = {}^1\!/_2\,\frac{\Delta_A}{\Delta_D}[S - (A)]. \tag{6}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung, sowie der Gleichung für die Lichtabsorption:

$$dI = -Im_A.(A).dx, \tag{7}$$

können wir in der Gleichung (2) sowohl D wie A und $\frac{d^2A}{dx^2}$ als Funktionen von I, resp. deren Differentialquotienten ausdrücken:

$$(A) = -\frac{1}{m_A}\,\frac{dI}{I.dx}, \tag{8}$$

$$\frac{d(A)}{dx} = +\frac{1}{m_A}\left(\frac{1}{I^2}\left(\frac{dI}{dx}\right)^2 - \frac{1}{I}\,\frac{d^2I}{dx^2}\right), \tag{8a}$$

$$\frac{d^2(A)}{dx^2} = -\frac{1}{Im_A}\left[2\left(\frac{dI}{Idx}\right)^2\left(\frac{dI}{dx}\right) - 3\left(\frac{dI}{Idx}\right)\left(\frac{d^2I}{dx^2}\right) + \left(\frac{d^3I}{dx^3}\right)\right]. \tag{8b}$$

Durch Substitution dieser Ausdrücke in Gleichung (2) erhalten wir I als Funktion von x in Gestalt einer Differentialgleichung dritter Ordnung dritten Grades.

Diese Differentialgleichung lässt sich in geschlossener Form zwar nicht weiter behandeln, immerhin geben die obigen Formeln ein mehr oder weniger vollständiges Bild des Konzentrationsverlaufes innerhalb des Gefässes. Fig. 9 stellt schematisch (A), (D) und I in ihrer Abhängigkeit von x dar.

Im Querschnitt (g), in welchem die Wendepunkte der beiden Kurven (A) und (D) liegen, muss gerade photochemisches Gleichgewicht herrschen $[Ik(A)^2 = k'(D)]$. Links davon ist die Lichtstärke grösser als dem Gleichgewicht entspricht: es wird dauernd Anthracen in Dianthracen verwandelt. Rechts von (g) liegen die Verhältnisse umgekehrt: hier wird dauernd Dianthracen in Anthracen verwandelt. Die Gesamtmenge des links entstehenden Dianthracens diffundiert andauernd durch (g) hindurch nach rechts und wird hier in demselben Tempo in Anthracen zurückverwandelt, welches durch (g) wieder nach links diffundiert[1]).

Dieselben Betrachtungen ergeben sich für jeden beliebigen Querschnitt, wie am einfachsten durch Integration der Gleichungen (2) und (2a) hervorgeht. Es ist zu berücksichtigen, dass im stationären Zustande die Gesamtänderung im ganzen Gefäss $= 0$ ist, d. h.:

$$\int_0^l [Ik(A)^2 - k'(D)]\,dx = 0\,. \tag{9}$$

Hieraus folgt unter Beachtung von (5):

$$\Lambda_A \left[\frac{d(A)}{dx}\right]_x = \int_0^x [Ik(A)^2 - k'(D)]\,dx = -\int_x^l [Ik(A)^2 - k'(D)]\,dx\,, \tag{10}$$

$$\Lambda_D \left[\frac{d(D)}{dx}\right]_x = {}^1/_2 \int_0^x [Ik(A)^2 - k'(D)]dx = {}^1/_2 \int_x^l [Ik(A)^2 - k'(D)]dx. \tag{10a}$$

2. Die Gleichung (10) gestattet nun auch eine direkte Anwendung auf unsere Versuche. In unsern Versuchen wurde die Flüssigkeit durch Sieden heftig gerührt. Trotzdem muss an den Wänden eine dünne ungerührte Schicht angenommen werden, in welcher der Konzentrationsausgleich nur durch Diffusion erfolgt[2]). Wie leicht ersichtlich, kann

[1]) Es ist zu beachten, dass ähnliche Verhältnisse in jeder noch so dünnen, beiderseits abgeschlossenen Schicht auftreten müssen.

[2]) Cottrell, Diese Zeitschr. **42**, 385 (1903). — E. Brunner, Diese Zeitschr. **47**, 56 (1904).

nur die an der vordern — dem Licht zugekehrten Seite — adhärierende Schicht von Einfluss auf den stationären Zustand sein, da nur in dieser Schicht die Lichtabsorption merkliche Beträge erreichen kann.

Innerhalb dieser Schicht, deren Dicke mit δ bezeichnet werden soll (also von $x = 0$ bis $x = \delta$) gelten die soeben entwickelten Gleichungen (2), (5), (10).

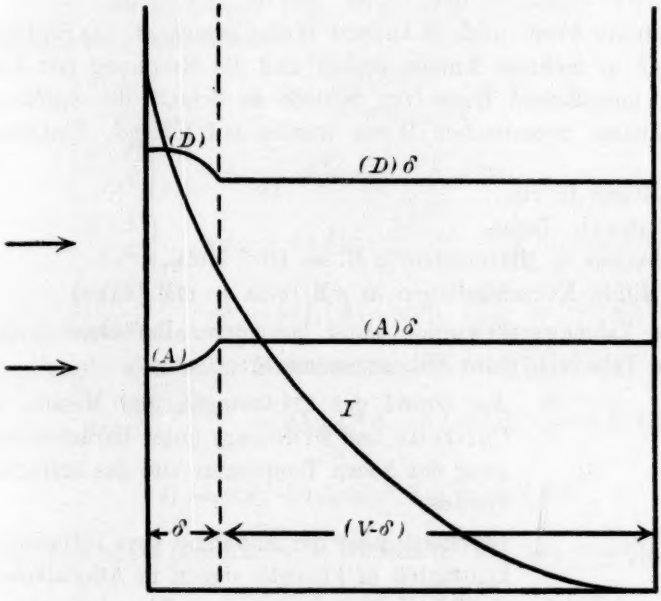


Fig. 10.

Für die gerührte Hauptmenge (von $x = \delta$ bis $x = l$) gelten anderseits die im Anhang I. ausgeführten Gleichungen. Da die Konzentrationen von (A) und (D) im ganzen gerührten Raum konstant, und zwar gleich $(A)_\delta$ und $(D)_\delta$ sind (vgl. Fig. 10), so ist nach (6a) Seite 421 bei vollständiger Lichtabsorption (Seite 389 und 406) und für $q = 1$ die pro Zeiteinheit gebildete Anthracenmenge:

$$+(l-\delta)\frac{d(A)_\delta}{dt} = -\frac{k \,.\, I_\delta \,.\, (A)_\delta}{m} + k'(D)_\delta (l-\delta). \qquad (11)$$

Diese Menge diffundiert dauernd in die ungerührte Schicht hinein und wird hier in Dianthracen verwandelt.

Die Gleichung (10) Seite 424 nimmt dann die Gestalt an:

$$A_A\left[\frac{d(A)}{dx}\right]_\delta = -\frac{k I_\delta (A)_\delta}{m} + k'(D)_\delta (l-\delta). \qquad (12)$$

Um diese Gleichung auszuwerten, wurden $(A)_\delta$, $(D)_\delta$, I_δ und $\left(\frac{dA}{dx}\right)_\delta$ durch Mc Laurinsche Reihen ausgedrückt. Es wurden darauf der Wahrheit nahekommende Zahlenwerte für die Konstanten eingesetzt; hierauf wurde durch Ausrechnen untersucht, wie viele Glieder der unendlichen Reihe genügen, um die Veränderlichkeit von A, D, I und $\frac{dA}{dx}$ innerhalb der Schichtdicke δ bis auf 1% auszudrücken.

Zur Kontrolle wurde noch in anderer Weise gerechnet: die Schichtdicke δ wurde in mehrere Anteile zerlegt und die Rechnung mit drei Gliedern der unendlichen Reihe von Schicht zu Schicht durchgeführt.

Die benutzten numerischen Werte wurden auf folgende Einheiten bezogen:

Längen in cm,
Zeiten in Tagen,
Mengen in Mikromolen (μM. $= 10^{-6}$ Mole),
(Mithin Konzentrationen in μM./ccm = mM./Liter).

Folgende Zahlenwerte wurden unter besonderer Berücksichtigung der Versuche Tabelle 1, Seite 386, angenommen:

$\delta < 0{\cdot}002$	Auf Grund der Schätzungen und Messungen Cottrells und Brunners unter Berücksichtigung der hohen Temperatur und des kräftigen Siedens.
$\left.\begin{matrix} \Delta_A \\ \Delta_D \end{matrix}\right\} = 0{\cdot}5$ bis 2	Geschätzt unter der Annahme, dass Diffusionskonstanten in Phenetol denen in Äthylalkohol ähnlich sind, dass sie (nach Thovert) umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht sind, und dass deren Temperaturkoeffizient 2—3% pro C.° beträgt.
$k' = 4$	Auf den Tag umgerechnet aus Tabelle 1 (S. 306) der ersten Abhandlung.
$m_A = 0{\cdot}6$	Nach Seite 407 dieser Abhandlung.
$(A)_\delta = 10$ bis 300 $(D)_\delta = 5$ bis 8 $kI_\delta = 40$ bis 2	Auf Grund der Versuche Tabelle 1 (Seite 386). kI_δ ist nach (7a) Seite 421 $= \frac{k'.m.V}{q}\frac{(D)}{(A)}$. k' und m haben die angeführten Werte; $V = 30$, $q = 12$.

Setzt man diese Zahlenwerte ein, so ergibt sich, dass in der Reihe:

$$f(x)_\delta = f(x_0) + f'(x_0)\,\delta + f''(x_0)\frac{\delta^2}{2} + \cdots$$

schon drei Glieder ausreichen, um die Veränderlichkeit von $\frac{d(A)}{dx}$ und I von $x = 0$ bis $x = \delta$ mit genügender Annäherung darzustellen.

Es ergibt sich ferner, dass die Veränderlichkeit von (A) und (D) innerhalb der Schichtdicke δ so gering ist, dass ohne merklichen Fehler gesetzt werden kann:

$$(A)_\delta = (A)_0 = [A] \quad \text{und:} \quad (D)_\delta = (D)_0 = [D]. \tag{13}$$

Berücksichtigt man ferner:

$$\left[\frac{d(A)}{dx}\right]_{x=0} = 0 \text{ und: } \left[\frac{d(D)}{dx}\right]_{x=0} = 0, \tag{5}$$

$$\left[\frac{d^2(A)}{dx^2}\right]_{x=0} = \frac{1}{\Delta_A}[kI_0(A)_0^2 - k'(D)_0], \tag{2}$$

$$\left[\frac{d^3(A)}{dx^3}\right]_{x=0} = \frac{1}{\Delta_A}k(A)_0^2 \cdot \frac{dI}{dx} = -\frac{1}{\Delta_A}m \,.\, kI_0 \,.\, (A)_0^3, \tag{2,7}$$

$$\left(\frac{dI}{dx}\right)_{x=0} = -mI_0(A)_0 \quad \text{und:} \quad \frac{d^2I}{dx^2} = m^2(A)_0^2 I_0. \tag{7}$$

Dann ergibt sich unter Berücksichtigung von (13):

$$\Delta_A\left[\frac{d(A)}{dx}\right]_{x=\delta} = kI_0[A]^2\,\delta - kI_0m[A]^3\frac{\delta^2}{2} - k'[D]\,\delta, \tag{14}$$

$$kI_\delta = kI_0 - kI_0m[A]\,\delta + kI_0m^2[A]^2\frac{\delta^2}{2}. \tag{15}$$

Setzt man diese Ausdrücke in Gleichung (12) ein, so erhält man:

$$kI_0[A]^2\,\delta - kI_0m[A]^3\frac{\delta^2}{2} - k'[D]\,\delta =$$

$$-\frac{kI_0[A]}{m} + kI_0[A]^2\,\delta - kI_0m[A]^3\frac{\delta^2}{2} + k'[D](l-\delta),$$

oder:

$$[D] = \frac{kI_0[A]}{k'm \,.\, l}.$$

Es ist dies (für $q = 1$) dieselbe Beziehung, wie sie Seite 421 Formel (7a) ohne Berücksichtigung der ungerührten Schicht gefunden wurde. Solange also die Dicke der Diffusionsschicht klein ist, kann sie keinen merklichen Einfluss auf die theoretische Behandlung unseres Gleichgewichts Versuche nach dem Wittwer-Nernstschen Prinzip ausüben.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, Juli 1905.

Über die Elimination des Diffusionspotentials zwischen zwei verdünnten wässerigen Lösungen durch Einschalten einer konzentrierten Chlorkaliumlösung.

Von

Niels Bjerrum.

(Mit 2 Figuren im Text).

I. Einleitung.

Bei Gelegenheit einiger Untersuchungen über gewisse Salze wünschte ich in einigen Fällen den Grad der Hydrolyse durch Messung des Potentials einer Wasserstoffelektrode in der betreffenden Lösung zu bestimmen. Es galt nun, den Fehler zu beseitigen, der dadurch entsteht, dass das Diffusionspotential zwischen der untersuchten Lösung und der Lösung der Bezugselektrode nicht gleich Null ist. Hierzu sind drei Methoden vorgeschlagen worden: 1. Berechnung dieses Potentials nach den Planckschen[1]) Formeln. 2. Verringerung dieses Potentials durch Zusatz eines indifferenten Elektrolyten im Überschuss zu den beiden Lösungen, so dass die Konzentrationen dieses Elektrolyten in den beiden Elektrodenflüssigkeiten gleich sind und bedeutend grösser als die Konzentrationen der übrigen Stoffe[2]). 3. Endlich Einschalten einer konzentrierten (3·5-norm.) Lösung von Chlorkalium zwischen die Lösungen. Diese letzte Methode wird in dem bekannten Hand- und Hilfsbuch von Ostwald-Luther empfohlen, nachdem vorher Tower[3]) gezeigt hatte, dass 1-norm. Chlorkaliumlösung eine gewisse Tendenz hatte, die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der Lösungen zu vermindern, aber diese Fähigkeit beim Verdünnen verliert.

Die Berechnung des Diffusionspotentials nach den Planckschen Formeln war in meinem Falle, wo es sich um mehrwertige Elektrolyte handelte, nicht möglich, wenn man nicht die willkürliche Annahme

[1]) Wied. Ann. **40**, 581 (1890).

[2]) Bugarzsky, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **14**, 150 (1897). — Abegg und Bose, Diese Zeitschr. **30**, 545 (1899). — Sackur, Diese Zeitschr. **39**, 364 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **20**, 198 (1896).

machen wollte, dass ein mehrwertiges Ion sich wie mehrere einwertige verhält[1]). Da diese Grundlage mir zu unsicher erschien, gab ich diese Methode auf. Und da ich auch nicht gern die Gleichgewichtsverhältnisse in meiner Lösung durch Zufügung eines grossen Überschusses eines indifferenten Elektrolyten zu stören wünschte, blieb mir nur die letzte Methode übrig.

Diese Methode hatte bisher einen unangenehmen Fehler, nämlich, dass man nur eine unvollkommene Vorstellung darüber hatte, bis zu welchem Betrage die Potentialdifferenz durch sie eliminiert wird. Ich dachte aber, dass man in jedem bestimmten Falle die Genauigkeit dadurch untersuchen könne, dass man sowohl eine gesättigte Lösung von Chlorkalium als eine auf die Hälfte verdünnte, eine halbgesättigte einschaltete. Wenn man dann in beiden Fällen dasselbe Potential bekam, konnte man annehmen, dass die gesättigte Chlorkaliumlösung wirklich den Potentialunterschied vernichtet hatte. Wenn man nur kleine Unterschiede mit gesättigter und halbgesättiger Lösung bekam, so konnte man versuchen auf Grund der Annahme, dass das übrigbleibende Diffusionspotential für eine gesättigte Lösung doppelt so gross ist wie für eine halbgesättigte, durch Extrapolation zu genauern Resultaten zu gelangen. Wenn man dagegen mit den beiden Chlorkaliumlösungen grössere Unterschiede bekommt, dann würde dieses sagen, dass die Methode in diesem Falle ungenau wäre.

II. Versuche.

Um diese Anschauung zu prüfen, untersuchte ich einige Ketten mit und ohne Zwischenschaltung von konzentrierten Chlorkaliumlösungen. Ich beschränkte mich auf solche Elektrolytpaare, bei denen man das Diffusionspotential bei direkter Berührung nach der Planckschen Formel verhältnismässig voraussetzungsfrei berechnen kann. Da ich zu meinen Hydrolysemessungen die Potentialunterschiede zwischen einer 0·1-norm. Kalomelelektrode und einer Wasserstoffelektrode in Salzsäure von verschiedenen Stärken und in Mischungen von Salzsäure und Chlorkalium messen musste, benutzte ich diese Messungen als Prüfstein der Methode.

Um die Fehler bei meinen Messungen unterhalb eines Millivolts zu halten, arbeitete ich soweit als möglich immer so, dass die einzelnen Fehlerquellen höchstens 0·1 bis 0·2 Millivolt betrugen. Alle Messungen führte ich bei 25° aus.

Nachstehend gebe ich in Tabelle 1 die erhaltenen Resultate.

[1]) Siehe Tower, loc. cit. und Sauer, Diese Zeitschr. 47, 146 (1904). Der letztere hat die Methode ein wenig geändert.

Tabelle 1.

Ketten von dem Typus H_2 | Lösung y | Chlorkaliumlösung x | $^1/_{10}$-n. KCl, $HgCl$ | Hg.
25°. 760 mm Barometerstand.

1. Zusammensetzung der Lösung y:						
0·1-n. HCl	0·01-n. HCl 0·09-n. KCl	0·03-n. HCl	0·003-n. HCl 0·027-n. KCl	0·0003-n. HCl 0·0297-n. KCl	0·01-n. HCl	1·076-n. HCl
2. x = halbgesättigtes KCl:						
0·4059	0·4597	0·4333	0·4884	0·5471	0·4602	
3. x = gesättigtes KCl:						
0·4012	0·4588	0·4305	0·4881	0·5465	0·4582	
4. x = extrapolierter Wert:						
0·3965	0·4579	0·4277	0·4878	0·5459	0·4562	
5. 0·1-norm. KCl:						
0·4270	0·4633	0·4453	0·4915	0·5468	0·4684	0·3953
6. Diffusionspotential: (calc.)						
− 0·0275	− 0·0050	− 0·0172	− 0·0025	− 0·0004	− 0·0102	− 0·0547
7. Berechneter Wert: $E_B = 0$						
0·3995	0·4583	0·4281	0·4890	0·5464	0·4582	0·3406
8. Differenz:						
+ 0·0030	+ 0·0004	+ 0·0004	+ 0·0012	+ 0·0005	+ 0·0020	

In der ersten Reihe steht die Zusammensetzung der Lösung y, welche die Wasserstoffelektrode umgab. Dann kommen die nach Einschaltung von halbgesättigter und gesättigter Chlorkaliumlösung erhaltenen Potentiale in Volt, und in der vierten Reihe die aus diesen Zahlen extrapolierten Werte. In der fünften Reihe stehen nur die Potentiale, die ohne Zwischenschaltung einer Lösung gefunden wurden; in der sechsten Reihe kommen die nach Planck berechneten Werte des Diffusionspotentials zwischen 0·1-norm. Chlorkaliumlösung und den y-Lösungen. Bei der Berechnung dieser Werte benutzte ich zur Bestimmung der Dissociationsgrade die für 25° aus Kohlrauschs[1]) Messungen bei 18° und Déguisnes[2]) Temperaturkoeffizienten berechneten Leitfähigkeiten von Salzsäure und Chlorkaliumlösungen. In den Mischungen habe ich angenommen, dass gleich konzentrierte Lösungen von Chlorkalium und Salzsäure ihre Dissociationsgrade beim Mischen nicht ändern (Arrhenius[3]). Die Wanderungsgeschwindigkeiten berechnete ich unter der Voraussetzung, dass die Überführungszahl von Chlorkalium bei 25°

[1]) Die Zahlen genommen von Kohlrausch, Praktische Physik 1901.
[2]) Inaug.-Dissert. Strassburg (1895).
[3]) Diese Zeitschr. **31**, 204 (1899).

noch denselben Wert 0·503 hat, den Kohlrausch[1]) als wahrscheinlich bei 18° annimmt. Bein[2]) hat ihre Abhängigkeit von der Temperatur untersucht und nur sehr kleine Änderungen gefunden. Den Zahlenfaktor in der Formel des Potentials setzte ich zu 0·0591[3]). In der siebenten Reihe stehen die aus diesen Werten des Diffusionspotentials berechneten Werte des Kettenpotentials ohne das Diffusionspotential. Und in der achten Reihe stehen endlich die Differenzen zwischen den extrapolierten und den nach Planck berechneten Werten.

Wie man sieht, ergibt sich eine ganz gute Übereinstimmung zwischen den mit starken Chlorkaliumlösungen und den nach Planck berechneten Zahlen. Man vergleiche nur die noch vorhandenen Differenzen mit den Werten des Diffusionspotentials. Man kann hieraus mit grosser Sicherheit schliessen, dass der Fehler der extrapolierten Werte höchstens von derselben Grössenordnung sein kann, wie der Unterschied zwischen den Messungen mit den beiden starken Chlorkaliumlösungen.

Wie sind nun die kleinen vorhandenen Differenzen zu erklären? Es ist zu bemerken, dass in diesen Unterschieden die Fehler von drei Messungen enthalten sind. Und dazu kommt — und das ist das wichtigste — der Fehler in der Berechnung des Diffusionspotentials nach Planck. Dass die Differenzen alle positiv sind — durchschnittlich 0·0012 —, spricht dafür, dass die extrapolierten Werte zu klein sind, dass also die Extrapolation zu stark gewesen ist. Aber nach der Formel des Diffusionspotentials gegen eine starke Chlorkaliumlösung, die ich später auf Grundlage der Planckschen Formeln entwickeln will, muss die Extrapolation ein wenig zu schwach sein. Und diese letzte „qualitative" Aussage scheint mir von grösserer Sicherheit zu sein als die hier vorgenommene quantitative Prüfung, wo eine kleine Ungenauigkeit in den nach den Planckschen Formeln berechneten Werten die Verhältnisse umkehren kann.

Wenn man annimmt, dass die Nernstsche Formel der Elektrodenspannung genau ist, kann man die von dem Diffusionspotential befreiten Kettenpotentiale auf 1-norm. Wasserstoffionkonzentration umrechnen und aus der Übereinstimmung der auf diese Weise gefundenen Werte auf die Brauchbarkeit der zur Elimination des Diffusionspotentials benutzten Methode schliessen. In Tabelle 2 habe ich die Zahlen aufgeführt, die man auf diese Weise erhält.

[1]) Wied. Ann. **66**, 816 (1898).
[2]) Wied. Ann. **46**, 69 (1892).
[3]) Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 629 (1904).

Tabelle 2.

Potentialunterschied zwischen 0·1-norm. Kalomelelektrode und Wasserstoff in 1-norm. Wasserstofflösung bei 25° und 760 mm.

1. Die Zusammensetzung der Lösung der Wasserstoffelektrode:						
0·1-n. *HCl*	0·01-n. *HCl* 0·09-n. *KCl*	0·03-n. *HCl*	0·003-n. *HCl* 0·027-n. *KCl*	0·0003-n. *HCl* 0·0297-n. *HCl*	0·01-n. *HCl*	1·076-n. *HCl*
2. H'-Konzentration:						
0·0911	0·00911	0·0283	0·00283	0·000283	0·00960	0·824
3. $0{\cdot}05912 \cdot \log [H']$:						
− 0·0615	− 0·1206	− 0·0915	− 0·1506	− 0·2098	− 0·1193	− 0·0050
4. Potential (gesättigte *KCl*-Lösung):						
0·3395	0·3382	0·3390	0·3375	0·3367	0·3389	
5. Potential (extrapolierte Werte):						
0·3348	0·3373	0·3362	0·3372	0·3361	0·3367	
6. Potential (Planck'sche Berechnung):						
0·3380	0·3377	0·3366	0·3384	0·3366	0·3389	0·3356

Die erste Reihe enthält die Zusammensetzung der Lösung im Wasserstoffelektrodengefäss, die zweite Reihe die Wasserstoffionkonzentration in dieser Lösung und die dritte Reihe das daraus nach der Formel von Nernst berechnete Glied um auf 1-norm. Wasserstoffionkonzentration zu reduzieren. In den nächsten drei Reihen ist dieses Glied auf die auf drei verschiedene Weisen von dem Diffusionspotential befreiten Potentialmessungen angewandt worden. In der vierten Reihe sind einfach die Messungen mit eingeschalteter, gesättigter Chlorkaliumlösung benutzt. In der fünften sind die aus diesen Messungen und den Messungen mit halbgesättigter Lösung extrapolierten Werte angewandt worden. Und die letzte Reihe enthält die Werte, die man bekommt, wenn man das Diffusionspotential durch Rechnung nach Planck eliminiert hat. Wenn man die Zahlen für 0·1-norm. Salzsäure beiseite lässt, wo der Unterschied zwischen den Messungen mit gesättigter und halbgesättigter Lösung 5 Millivolt beträgt, und wo man daher nicht eine Genauigkeit bis auf 1 Millivolt erwarten darf, und aus den übrigen Zahlen für jede von den drei benutzten Methoden den Mittelwert und die grösste Abweichung von diesem ausrechnet, bekommt man folgende Zahlen:

Methode	Mittelwert	Grösste Abweichung	Mittlerer Fehler
Extrapolation	0·3367	0·0006	0·0006
Konzentrierte *KCl*-Lösung	0·3381	0·0014	0·0010
Berechnung nach Planck	0·3376	0·0013	0·0011

Hiernach scheint es berechtigt, die erste Methode vorzuziehen. Wenn man aber auch die 0·1-norm. Salzsäure mit in Betracht zieht, stellen sich die Methoden fast gleich.

Wenn man die in Tabelle 2 angeführten Werte nach Sauers[1]) Bestimmungen auf 1-norm. Kalomelelektrode umrechnet, bekommt man für den Wert der Wasserstoffelektrode in 1-norm. Wasserstofflösung in 1-norm. Kalomelzählung bei 25° und 760 mm Barometerstand folgende Zahlen:

Wenn alle neunzehn Werte benutzt werden	0·2844
Wenn nur die fünf mit verdünnten Salzsäuren und durch Extrapolation gewonnenen Werte benutzt werden	0·2837
Wilsmore[2]) fand für dieselbe Grösse	0·283

Negbaur[3]) schreibt: „Besonders bei sehr grossen Konzentrationsunterschieden nahm die elektromotorische Kraft der Kette meist rasch ab.“ Wenn dieses immer richtig wäre, würde die Methode mit den konzentrierten Chlorkaliumlösungen nicht eben günstig sein. Aber im Gegenteil laufen meine Erfahrungen darauf hinaus, dass die Messungen mit eingeschalteter konzentrierter Chlorkaliumlösung konstantere und von Versuch zu Versuch weniger variierender Resultate geben als die ohne diese Lösung erhaltenen Werte.

III. Theorie.

Zum Schluss wollen wir die theoretische Berechtigung der Benutzung der konzentrierten Chlorkaliumlösungen untersuchen und zu diesem Zweck eine Formel für das Diffusionspotential zwischen einer starken Chlorkaliumlösung und einer verdünnten Lösung von einwertigen starken Elektrolyten aufstellen.

Betrachten wir zuerst den idealen Fall, dass die beiden Ionen in der konzentrierten Chlorkaliumlösung genau dieselbe Wanderungsgeschwindigkeiten haben, und dass die verdünnte Lösung so viel verdünnter als die starke Chlorkaliumlösung ist, dass die Planckschen Grössen U_2 und V_2, d. h. die Summe der Konzentrationen der Anionen, resp. Kationen, multipliziert mit ihrer Wanderungsgeschwindigkeit, für diese Lösung im Verhältnis zu denselben Grössen U_1 und V_1 für die starke Chlorkaliumlösung zu vernachlässigen sind. Wir können dann einen Überblick über die Verhältnisse bekommen[4]), wenn wir die Kurven

[1]) Diese Zeitschr. **47**, 146 (1904).
[2]) Diese Zeitschr. **35**, 302 (1900).
[3]) Wied. Ann. **44**, 763 (1891).
[4]) Planck, Wied. Ann. **40**, 568 (1890).

betrachten, die die Abhängigkeit der linken und der rechten Seite der Planckschen Gleichung:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi . c_2 - c_1}{c_2 - \xi . c_1}$$

in ihrer Abhängigkeit von ξ ausdrücken. c_1 und c_2 bedeutet hier die Ionenkonzentrationen, resp. in der starken Chlorkaliumlösung und in der verdünnten Lösung. Der Schnittpunkt dieser Kurven gibt den Wert von ξ, der diese Gleichung erfüllt; und das Potential wird dann:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \ln \xi .$$

Wie gestalten sich nun diese Kurven in unserm Falle? Die eine Kurve hat die Gleichung:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \eta .$$

Diese Gleichung wird, wenn man U_2 und V_2 gegen U_1 und V_1 vernachlässigen kann, und wenn $U_1 = V_1$ ist, einfach zu $\xi . \eta = 1$, die bekanntlich eine gleichseitige Hyperbel mit den Koordinatenachsen als Asymptoten darstellt.

Die andere Kurve, die ich die logarithmische nennen werde, hat die Gleichung:

$$\frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi . c_2 - c_1}{c_2 - \xi . c_1} = \eta .$$

Wenn wir $\frac{c_1}{c_2}$ gleich k setzen, wird sie zu:

$$\frac{\log k + \log \xi}{\log k - \log \xi} \cdot \frac{k - \xi}{k . \xi - 1} = \eta .$$

Diese Gleichung wird von $\xi = 1$ und $\eta = 1$ erfüllt; und da diese Werte auch in der Gleichung $\xi . \eta = 1$ passen, schneiden sich die beiden Kurven in dem Punkte (1,1), und das Diffusionspotential, das proportional $\log \xi$ ist, wird immer Null sein.

Wie verlaufen nun die Kurven in der Nähe ihres Schnittpunkts? Die Tangente der Hyperbel in diesem Punkte, ihrem Scheitel, ist bekanntlich eine Linie, die einen Winkel von 45° mit den Koordinatenachsen bildet (Richtungskoeffizient $= -1$). Und wenn man die Gleichung der logarithmischen Kurve differentiiert und $\xi = 1$, $\eta = 1$ einsetzt, bekommt man für ihre Tangente in (1,1) folgenden Richtungs-

koeffizient:
$$\left(\frac{d\eta}{d\xi}\right)_{\substack{\xi=1\\ \eta=1}} = \frac{2}{\ln k} - \frac{k+1}{k-1}.$$

Für $k = 1$ wird dieser Ausdruck 0, für $k = 100$, $-0{\cdot}5859$, für $k = 1000$, $-0{\cdot}7124$ und für $k = \infty$, -1. Die logarithmische Kurve hat also im Punkte (1,1) eine Tangente, die für $k = 1$ parallel der Abszissenachse läuft und nach und nach mit wachsendem k sich mehr und mehr dagegen neigt, bis sie für $k = \infty$ identisch mit der Tangente der Hyperbel wird. Für $k = \infty$ wird übrigens die logarithmische Kurve identisch mit der Hyperbel. In Fig. 1 habe ich die Hyperbel und die logarithmischen Kurven für die Werte $k = 10$ und $k = 100$ gezeichnet.

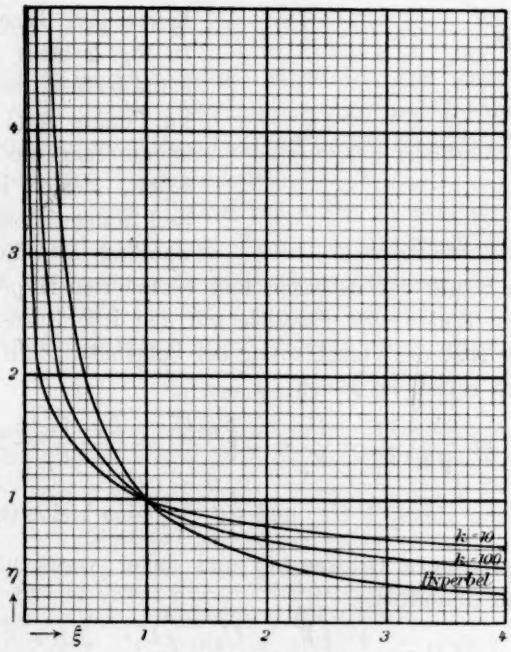


Fig. 1.

Es fragt sich nun, wie sich diese Kurven ändern, wenn die Bedingungen, die zu ihnen führten, nur annähernd erfüllt sind?

Die logarithmischen Kurven ändern sich dadurch gar nicht. Nur die Hyperbel wird verändert. Ihre Gleichung wird nicht mehr die einfache $\xi . \eta = 1$ sein, sondern indem man sie ein wenig umformt:
$$\left(\eta + \frac{U_2}{V_1}\right)\left(\xi - \frac{V_2}{V_1}\right) = \frac{U_1}{V_1} - \frac{U_2}{V_1} \cdot \frac{V_2}{V_1}.$$

Sie bleibt also noch immer eine gleichseitige Hyperbel mit Asym-

ptoten parallel den Koordinatenachsen, sie hat nur eine kleine Verschiebung und Formänderung erfahren. Sie wird nicht länger die zweite Kurve in (1,1) schneiden, sondern in einem naheliegenden Punkte. Um die Abszisse dieses Schnittpunkts zu berechnen, nehmen wir an, dass die Kurven auf den kleinen Stücken, um die es sich hier handelt, mit ihren Tangenten zusammenfallen. Anstatt der Hyperbel setzen wir ihre Tangente im Scheitelpunkte und anstatt der logarithmischen Kurve ihre Tangente in (1,1). In Fig. 2 stellt AC die Tangente der logarithmischen Kurve im Punkte A (1,1) dar. AD ist die Tangente der, ich darf sagen, idealen Hyperbel $\xi . \eta = 1$ in demselben Punkte (1,1), während BC die Scheiteltangente der ein wenig verschobenen und veränderten Hyperbel darstellt. Die punktierten Linien sind Parallele mit den Koordinatenachsen.

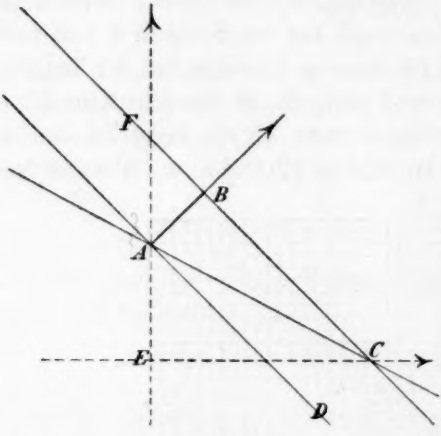


Fig. 2.

Das Stück AB, die Verschiebung der Scheiteltangente der Hyperbel parallel zu sich selbst, ist gleich:

$$AB = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{V_2}{V_1} - \frac{U_2}{V_1} + 2\sqrt{\frac{U_1}{V_1} - \frac{U_2}{V_1}\cdot\frac{V_2}{V_1}} - 2\right).$$

Da $\frac{U_1}{V_1}$ nahe gleich 1 ist, und $\frac{U_2}{V_1}\cdot\frac{V_2}{V_1}$ eine kleine Grösse im Verhältnis zu den andern Grössen ist und daher vernachlässigt werden kann, darf man umformen:

$$AB = \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left[\frac{V_2}{V_1} - \frac{U_2}{V_1} + \left(\frac{U_1}{V_1} - 1\right)\right].$$

Man hat weiter, wenn man die früher bestimmten Richtungskoeffizienten der Tangenten benutzt:

$$AF = EF - EA = -CE - CE\left(\frac{2}{\ln k} - \frac{k+1}{k-1}\right) = CE.\left(\frac{2}{k-1} - \frac{2}{\ln k}\right),$$

$$\xi - 1 = EC = \frac{AF}{\frac{2}{\ln k} - \frac{2}{k-1}} = \frac{\sqrt{2}.AB}{\frac{2}{\ln k} - \frac{2}{k-1}} = \frac{\frac{V_2}{V_1} - \frac{U_2}{V_1} + \frac{U_1}{V_1} - 1}{\frac{2}{\ln k} - \frac{2}{k-1}}.$$

Da $\xi - 1$ klein ist, hat man $\ln \xi = \xi - 1$; also wird das gesuchte Diffusionspotential:

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{V_2}{V_1} - \frac{U_2}{V_1} + \frac{U_1}{V_1} - 1}{\frac{2}{\ln k} - \frac{2}{k-1}}.$$

Dieser Ausdruck kann in zwei Summanden zerlegt werden, nämlich:

$$\frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{U_1}{V_1} - 1}{\frac{2}{\ln k} - \frac{2}{k-1}} + \frac{RT}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{V_2}{V_1} - \frac{U_2}{V_1}}{\frac{2}{\ln k} - \frac{2}{k-1}},$$

von denen der erste den Einfluss ausdrückt, den eine ungleiche Beweglichkeit der Ionen des Chlorkaliums hat, und der zweite die Wirkung der nicht zu vernachlässigenden Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der verdünnten Lösung angibt.

Der Wert des ersten Gliedes hängt nur ab von der Überführungszahl des Chlorkaliums und vom Verhältnis der Ionenkonzentrationen k der Lösungen. Ich habe diesen Wert in Tabelle 3 für eine gesättigte und eine halbgesättigte Lösung von Chlorkalium gegen verdünnte Lösungen von verschiedenen Konzentrationen ausgerechnet.

Tabelle 3.

Einfluss der ungleichen Beweglichkeit der Kaliumionen und der Chlorionen auf das Diffusionspotential zwischen einer starken Chlorkaliumlösung und einer verdünnten Lösung bei 25°. Der Einfluss sucht die verdünnte Lösung positiver zu machen.

1. Konzentration der verdünnten Lösung:					
0·1-norm.	0·03-norm.	0·01-norm.	0·001-norm.	0·00001-n.	0
2. Halbgesättigte *KCl*-Lösung:					
0·0006	0·0007	0·0009	0·0012	0·0019	∞
3. Gesättigte *KCl*-Lösung:					
0·0005	0·0006	0·0008	0·0011	0·0018	∞
4. Fehler bei gesättigter *KCl*-Lösung:					
0	0·0001	0·0003	0·0006	0·0013	∞
5. Fehler bei halbgesättigter *KCl*-Lösung:					
0	0·0001	0·0003	0·0006	0·0013	∞

Die Reihen 2 und 3 enthalten diese Zahlen, berechnet unter der Voraussetzung, dass die Überführungszahl der Chlorionen in diesen konzentrierten Chlorkaliumlösungen noch 0·503 ist. Die Ionenkonzentra-

tionen in gesättigten und halbgesättigten Chlorkaliumlösungen habe ich nach Kohlrauschs Leitfähigkeitsbestimmungen zu 2·6, resp. 1·4 geschätzt. In vierter und fünfter Reihe sind die Potentiale angegeben, die dadurch entstehen, dass man die starken Chlorkaliumlösungen zwischen einer 0·1-norm. Chlorkaliumlösung und die verdünnte Lösung einschaltet. Da dieser Fehler für die beiden Chlorkaliumlösungen fast genau dieselbe Grösse hat, wird er durch die Extrapolation nicht entfernt. Wie man sieht, sind aber die Grössen für gangbare Verdünnungen gering. Sie sind proportional der Abweichung der Überführungszahl von 0·500 und, da wir diese Abweichung nur ungenau kennen, gleichfalls ungenau. Aber selbst wenn wir als Überführungszahl des Chlorkaliums 0·510 annehmen, wird der hierdurch verursachte Fehler, einer Messung einer 0·01-norm. Lösung gegen die 0·1-norm. Kalomelelektrode nur 0·001 Volt sein.

Ich will hier gelegentlich bemerken, dass wenn man in einem bestimmten Falle Chlorkaliumlösung nicht benutzen kann, man sie dann durch eine konzentrierte Mischung von (starken) Elektrolyten ersetzen kann. Man muss nur dafür sorgen, dass in dieser Mischung die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Anionen multipliziert mit ihren Konzentrationen mit der entsprechenden Grösse der Kationen gleich ist. Diese Idee hat mir Professor Luther mitgeteilt. Man kann z. B. eine Lösung von Kaliumnitrat und Natriumnitrat benutzen, die auf 86 Mole Kaliumnitrat 14 Mole Natriumnitrat enthält. Wenn einmal genauere Bestimmungen der Überführungszahl des Chlorkaliums in konzentrierten Lösungen ausgeführt werden, kann man auf ähnliche Weise durch Zusatz von einer passenden Menge, z. B. Kaliumnitrat, den Fehler, der von der Überführungszahl des Chlorkaliums herrührt, experimentell eliminieren[1]). Es wird übrigens gewöhnlich leicht sein, diesen Fehler rechnerisch zu korrigieren, da er sich bloss mit der Ionenkonzentration der verdünnten Lösung und nur langsam ändert.

Das zweite Glied in der Formel des Diffusionspotentials habe ich für verschiedene verdünnte Lösungen gegen gesättigte und halbgesättigte Chlorkaliumlösung ausgerechnet. Tabelle 4 enthält in der ersten Reihe die Zusammensetzung der verdünnten Lösung und in der zweiten und dritten Reihe die Resultate dieser Rechnung.

Da das zweite Glied, wenn die verdünnte Lösung Chlorkalium ist, verschwindet, und da für die hier benutzten Konzentrationen der Ein-

[1]) Unter Zugrundelegung der von Kohlrausch angenommenen Werte würde ein Gemenge von 74 Gew.-% KCl + 26% KNO_3 diesem Zweck entsprechen.

fluss des ersten Gliedes klein ist (0, 0·0001, 0·0003), drücken die Zahlen in Tabelle 4 nahe das Gesamtdiffusionspotential aus, das beim Einschalten der konzentrierten Chlorkaliumlösungen zwischen 0·1-norm. Chlorkaliumlösung und den angegebenen verdünnten Lösungen entsteht. Der Unterschied dieser Gesamtpotentiale haben wir experimentell für gesättigte und halbgesättigte Chlorkaliumlösung gemessen (Tabelle 1). In der vierten Reihe sind diese Werte angegeben, während die berechneten Zahlen in der fünften Reihe stehen. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend.

Tabelle 4.

Einfluss der Ionen einer verdünnten Lösung auf das Potential gegen starke Chlorkaliumlösungen bei 25°.

1. Zusammensetzung der verdünnten Lösung:					
0·01-n. *HCl*	0·03-n. *HCl*	0·01-n. *HCl*	0·01-n. *HCl* 0·09-n. *KCl*	0·003-n. *HCl* 0·027-n. *KCl*	0·0003-n. *HCl* 0·0297-n. *KCl*
2. Gesättigte *KCl*-Lösung:					
0·0064	0·0028	0·0011	0·0006	0·0003	0·0000
3. Halbgesättigte *KCl*-Lösung:					
0·0107	0·0047	0·0018	0·0011	0·0005	0·0000
4. Differenz gefunden:					
0·0047	0·0028	0·0020	0·0009	0·0003	0·0006
5. Differenz berechnet:					
0·0043	0·0019	0·0007	0·0005	0·0002	0·0000

Da nach dieser theoretischen Berechnung eine gesättigte Lösung den Einfluss der verdünnten Lösung kaum doppelt so stark vernichtet wie eine halbgesättigte, und da diese Theorie im übrigen mit den Versuchen stimmt, scheint es berechtigt, aus dem mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefundenen Elektrodenpotential durch Addition der Differenz zwischen diesem Potential und dem mit halbgesättigter gefundenen eine bessere Zahl zu erwarten. Nach der Theorie liegt die richtig extrapolierte Zahl noch ein wenig ferner von der mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefundenen — die Extrapolation ist zu schwach gewesen.

IV. Schlussbemerkung.

Bisher sind nur Fälle, in denen die Planckschen Formeln gelten, untersucht; aber ich meine, dass es erlaubt ist, anzunehmen, dass auch in Fällen, in denen die Planckschen Formeln nicht gelten (mehrwertige Elektrolyte, unvollständige Dissociation), die Wirkungen der starken Chlorkaliumlösungen ähnlich sind, und dass man auch in solchen Fällen aus

dem Unterschiede zwischen den mit halbgesättigter und mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefundenen Werten auf die Grössenordnung der Fehler schliessen darf, die man begeht, wenn man annimmt, dass eine gesättigte Chlorkaliumlösung das Diffusionspotential eliminiert. Und ich glaube weiter, dass man auch hier durch die kleine Extrapolation etwas bessere Werte bekommen kann.

Ich kann nicht schliessen, ohne Herrn Prof. Luther meinen herzlichen Dank auszusprechen für die wertvollen Ratschläge, die er mir gegeben, und für das Interesse, welches er dieser Untersuchung entgegengebracht hat.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juli 1905.

Über die Zerfallgeschwindigkeit des Stickoxyduls.

Von

Matthew A. Hunter.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Obgleich vielfach Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht worden sind, so liegen doch nur wenige Messungen der Zerfallgeschwindigkeit von gasförmigen Substanzen vor.

Speziell über Stickoxydul ist noch wenig gearbeitet worden. Berthelot[1]) hat Stickoxydul eine Stunde lang auf eine Temperatur von 520° erhitzt und fand, dass 1·5 % dissociiert wurden, und dabei keine höhern Oxyde entstanden, während V. Meyer[2]) fand, dass es bei einer Temperatur von 900° vollständig dissociiert war.

Um die zur Zersetzung des Gases notwendige Temperatur zu erreichen, wurde ein elektrischer Ofen verwendet von der Art, wie sie im Institut von Herrn Prof. Nernst viel gebraucht werden. Als inneres Rohr dient ein Kupferrohr von 6 cm Durchmesser und 25 cm Länge. Darüber sind durch Asbest isoliert zwei Meter Nickeldraht gewickelt, die, um die Wärmestrahlung zu verringern, gut in Magnesiapulver gepackt werden. Durch dieses Kupferrohr geht ein Porzellanrohr, wie es Fig. 1 zeigt, von dem Kupferrohr durch Asbestringe getrennt, die auch das Eindringen von Luft in den Ofen selbst verhüten.

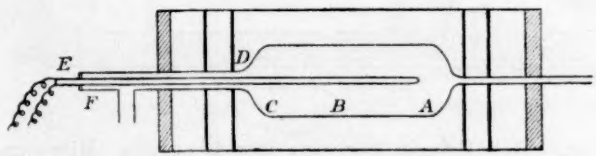


Fig. 1.

Sobald das Porzellanrohr einmal in den Ofen montiert war, wurden die Enden gut mit Asbestpapier eingepackt, um sicher zu sein, dass der ganze innere Teil des Porzellanrohrs dieselben Temperaturen hatte.

---

[1]) Compt. rend. **77**, 1448.

[2]) C. Langer und V. Meyer, Pyrotechnische Untersuchungen S. 62.

Nachdem der Apparat so zusammengesetzt worden war, wurden mittels eines Thermoelements folgende Temperaturen in den verschiedenen Teilen des innern Rohrs gefunden.

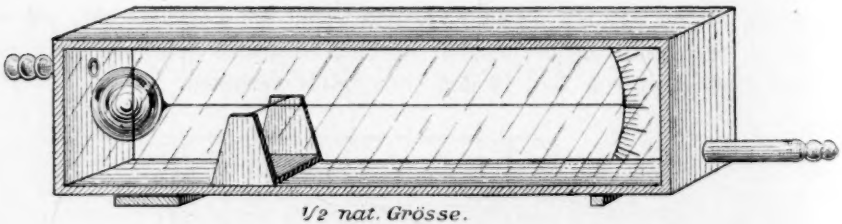
Stelle	Temperatur
A	711
B	711
C	710
D	706

Die Konstanz der Temperatur war also eine vorzügliche. Das verwendete Platin—Rhodiumthermoelement wurde bei *E* eingeführt; es befand sich in einer Porzellankapillare und wurde mittels des Schmelzpunktes des Goldes geeicht, für den es 10·25 Millivolt gab.

Das bei den Versuchen verwendete Gas wurde dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. Die Reinheit des Gases betrug ca. 99·5%. Das Gas wurde über Wasser aufbewahrt und mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, bevor es durch *F* in das Heizrohr gelangte. Nachdem das Gas den Ofen passiert hatte, ging es noch durch ein in Wasser eingetauchtes kapillares Schlangenrohr. Hierdurch wurde bewirkt, dass die Temperatur des in die Wage (s. w. u.) eintretenden Gases die Zimmertemperatur war.

Messung der Dichte.

Zur Bestimmung des Zersetzungsgrades wurde die Dichte des austretenden Gases bestimmt, ähnlich wie es kürzlich bereits durch Giesen[1]) geschehen ist. Das Prinzip der von mir benutzten Mikrowage, nach der Angabe von Prof. Nernst gefertigt, zeigt Fig. 2. In einem Ebonitkasten befindet sich eine Metallgabel, zwischen die ein Quarzfaden gespannt ist. An letztern ist ein Glasfaden gekittet, der einerseits eine Kugel trägt und auf der andern Seite über einer Glasskala spielt. Besondere Versuche, über die an anderer Stelle berichtet werden soll,



1/2 nat. Grösse.

Fig. 2.

[1]) Drud. Ann. **10**, 830 (1901).

zeigten, dass der Apparat eine Genauigkeit bis auf etwa 0·6—0·8 % der Dichte lieferte.

Das getrocknete Stickoxydul wurde erst im langsamen Strom durch den ganzen Apparat geschickt, so lange, bis die Ablesung an der Gaswage konstant wurde. Dann wurde die Temperatur langsam bis zu einem bestimmten Punkte durch Ausschalten von Widerständen erhöht.

Das Gas wurde mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch den Apparat geschickt, und die Dichte des ausströmenden Gases konnte direkt aus dem Ausschlag der Gaswage bestimmt werden. Vor und nach jedem Experiment wurde die Wage mit Luft und Kohlendioxyd geeicht, um etwaige Änderungen des Nullpunktes während eines Versuchs feststellen und die entsprechenden Korrektionen anbringen zu können.

Aus der abgelesenen Dichte ist die Spaltung der Gase leicht berechenbar. Betrachten wir 100 Vol. Einheiten von Stickoxydul, und sei x % gespalten. Dann ist das Volumen des Gases nach der Spaltung:

$$(100 - x) + {}^3/_2\, x,$$

und daher: $$(100 + {}^1/_2\, x)\, \delta_x = 100\, \delta,$$

wo δ und δ_x die Dichte des ungespaltenen, bzw. gespaltenen Gases, d. h.:

$$x = 200\left(\frac{\delta - \delta_x}{\delta_x}\right).$$

Mittels dieser Gleichung wurden folgende Zahlen erhalten.

x	Dichte
0	22·04
5	21·50
10	20·99
20	20·04
40	18·37
50	17·63
60	16·95
80	15·74
100	14·69

Resultate.

In den folgenden Tabellen gibt die zweite Kolumne die jeweiligen Zeiten in Sekunden, während deren das Gas der in der ersten Kolumne angeführten Temperatur ausgesetzt war. Die dritte Reihe gibt die mit Hilfe der Gaswage bestimmten Dichten; die vierte Kolumne die Prozente Stickoxydul, die zersetzt wurden unter der Annahme, dass Stickstoff und Sauerstoff die einzigen Dissociationsprodukte sind; die fünfte Kolumne gibt die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, berechnet

für eine monomolekulare Reaktion; die sechste dieselben, berechnet für eine bimolekulare Reaktion.

Temp.	Zeit t	Dichte	x	$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x}$	$k_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{x}{1-x}\right)$
			Tabelle 1.		
713°	0	22·04	—	—	—
	48·7	21·92	1·13	0·000236	0·000287
	97·4	21·77	2·50	0·000260	0·000264
	112·0	21·66	3·52	0·000320	0·000325
	162·4	21·50	5·00	0·000316	0·000325
	∞	14·69	100·00	—	—
					Mittel 0·000300
			Tabelle 2.		
805°	33·2	20·34	16·84	0·00556	0·00464
	41·7	20·21	18·21	0·00482	0·00533
	45·0	20·18	19·21	0·00472	0·00528
	58·4	19·75	23·29	0·00454	0·00520
	76·0	19·51	26·31	0·00401	0·00469
	121·7	18·74	35·55	0·00360	0·00453
					Mittel 0·00495
			Tabelle 3.		
895°	32·5	16·72	60·38	0·0288	0·0469
	48·7	16·53	66·89	0·0225	0·0415
	71·2	15·98	76·07	0·0201	0·0447
	83·5	15·89	77·54	0·01786	0·0436
					Mittel 0·0436

Es ergibt sich also, dass die Zersetzung bimolekular ist, entsprechend der Gleichung[1]):

$$2N_2O = 2N_2 + O_2.$$

Es kann aber immerhin nicht mit Sicherheit behauptet werden, dass die Reaktion genau nach dieser Gleichung erfolgt; es wurde stets eine kleine Menge von höhern Oxyden gefunden, die zugleich bei der Zersetzung gebildet wurden, und deren Betrag mit der Temperatur wuchs.

So gaben in einer Lösung von Ferrosulfat bei 713° erst 350 ccm des dissociierten Gases eine deutliche Dunkelfärbung der Lösung; bei 805° genügten 250 ccm, um denselben Effekt hervorzubringen, während bei 895° 100 ccm ungefähr dieselbe Farbenänderung in der Lösung hervorbrachten.

[1]) Der Umstand, dass beim Zerfall des Stickoxyduls bei konstantem Druck sich das Volumen und somit auch sekundär seine Konzentration sich ändert, ist nicht berücksichtigt. *W. N.*

Einfluss von Feuchtigkeit auf die Zerfallgeschwindigkeit.

Nunmehr wurde der Einfluss der Feuchtigkeit untersucht. Das feuchte Gas wurde direkt in den Ofen gesendet und hatte dann durch Phosphorpentoxyd zu gehen, bevor es in die Gaswage gelangte. Doch waren die erhaltenen Resultate wenig verschieden von denen mit trockenem Gas.

Tabelle 4.

Temp.	Zeit	Dichte	x	k_2	Mittelwert k_2
713°	97	21·61	3·92	0·000419	0·000400
	46	21·47	5·30	0·000382	
805°	49	20·03	20·00	0·00509	
	58	19·81	22·62	0·00504	0·00495
	103	18·81	32·73	0·00472	
895°	86	15·69	80·87	0·0491	0·0491

Das Mittel der Geschwindigkeitskonstante bei 805° ist dasselbe wie für trockenes Gas, obgleich bei den andern Temperaturen die Konstante von den ursprünglichen Zahlen etwas abweicht.

Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur.

Es hat van 't Hoff[1]) die folgende Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur abgeleitet:

$$\ln K = -\frac{A}{T} + C,$$

worin K die Geschwindigkeit der Reaktion, T die absolute Temperatur und $A + C$ Konstante der Gleichung sind.

Es sind gefunden:

t	T	K
713	986	0·00030
805	1078	0·00495
895	1168	0·0436

Nach der Gleichung:

$$\ln K = -\frac{A}{T} + C,$$

oder:

$$2{\cdot}30 \log K = -\frac{A}{T} + C$$

erhält man durch Kombination zunächst drei Gleichungen für A, die die Werte ergeben:

$$A = 32800,\quad 30800,\quad 31900,$$

$$\text{Mittel } A = 31800.$$

[1]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie S. 656.

Ebenfalls durch Kombination erhält man drei Werte für C:

$$C = 24{\cdot}22,\quad 24{\cdot}08,\quad 24{\cdot}07,$$

$$\text{Mittel } C = 24{\cdot}12.$$

Durch Einsetzen disser Werte in die Ausgangsgleichung resultieren für K folgende Werte:

t	k ber.	k gef.	Diff.
753	0·000282	0·00030	+ 6%
805	0·00525	0·00495	— 4%
895	0·0457	0·0436	— 4%

Anhang.

Es ist bereits bekannt, dass Stickoxydul bei höhern Temperaturen auf oxydierbare Körper oxydierend einwirkt, aber nur dann, wenn die Bildungswärme der betreffenden Substanzen genügend gross ist, um das Gas zu dissociieren.

Um nun Klarheit zu gewinnen über diese Oxydationswirkung bei gewöhnlicher Temperatur, unternahm ich es auf Veranlassung von Herrn Prof. Nernst, die E. K. einer Gaszelle zu messen, in der Stickoxydul und Wasserstoff die die beiden Elektroden umspülenden Gase waren.

Die Elektroden waren aus platinierter Platinfolie nach Wilsmore[1]) hergestellt und tauchten zur Hälfte in die Flüssigkeit ein. Die E. K. der Zelle wurde mit Hilfe der Poggendorffschen Kompensationsmethode gemessen.

Es ist bereits gezeigt worden[2]), dass Wasserstoff und N_2O bei Gegenwart von Palladiumschwarz quantitativ miteinander reagieren, und es wurde angenommen, dass Platinelektroden dieselbe Erscheinung zeigen.

Das verwendete Stickoxydul wurde durch schwaches Erhitzen von käuflichem, reinem Ammoniumnitrat hergestellt und der Reihe nach durch eine gesättigte Lösung von Ferrosulfat, eine Mischung von Ferrosulfat suspendiert in Schwefelsäure, eine Lösung von Pyrogallol und schliesslich durch Ätzkali gereinigt.

Die E. K. der Zelle ergibt sich aus folgenden Versuchen.

Stickoxydul-Wasserstoffkette.

Elektrolyte	Temp.	Zeit	E. K.
H_2SO_4	20°	11 27	0·881
		11 32	0·888
		11 36	0·898
		11 42	0·905

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 295 (1900).

[2]) Montemartini, Rend. Accad. Lincei (4) **7**, 219.

Elektrolyt	Temp.	Zeit	E. K.
KOH	20°	2 34	0·914
		2 39	0·934
		2 44	0·941
		3 4	0·941
		3 10	0·941

Dann wurde die E. K. untersucht bei einer Temperatur von 100°. Als Kontrolle wurde die E. K. der Knallgaskette unmittelbar darauf bestimmt.

Stickoxydul-Wasserstoffkette.

Elektrolyt	Temp.	Zeit	E. K. in Volt
KOH	100°	11 38	0·810
		11 45	0·794
		11 48	0·783
		11 57	0·784
		12 0	0·794
		12 4	0·784

Sauerstoff-Wasserstoffkette.

Elektrolyt	Temp.	Zeit	E. K. in Volt
KOH	100°	12 12	0·888
		12 15	0·902
		12 23	0·906
		12 25	0·911
		12 34	0·912
		1 0	0·908

Hiernach scheint es also, dass das Stickoxydul durchaus keine grosse Oxydationswirkung ausübt, denn die E. K. ist kleiner als die der Sauerstoff—Wasserstoffkette. Wahrscheinlicher aber ist, dass das Stickoxydul die Platinelektrode nicht polarisiert.

Prof. Nernst teilt mir darüber folgende Bemerkung mit: „Das Stickoxydul ist eine endothermische Verbindung; es muss also bei hohen Temperaturen immer stabiler werden. Da die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls schon unterhalb 1000° ziemlich beträchtlich wird, so muss es auch die entgegengesetzte der Bildung werden. Nun haben aber Mallard und Le Chatelier bei ihren bekannten Explosionsversuchen gefunden, dass die Molekularwärmen von Stickstoff und Sauerstoff für sich allein und miteinander gemengt bis zu sehr hohen Temperaturen (über 2000°) jedenfalls sehr nahe die gleichen sind, was nicht der Fall sein könnte, wenn sich beträchtliche Mengen Stickoxydul im Momente der Explosion, z. B. von Knallgas bei Gegenwart von atmo-

sphärischer Luft, gebildet hätten. Wenn nun selbst bei solchen Temperaturen das Stickoxydul jedenfalls nur in unbedeutenden Mengen neben Stickstoff und Sauerstoff koexistieren kann, so müssen nach den Prinzipien der Thermodynamik diese Mengen bei gewöhnlichen Temperaturen ganz enorm klein sein, oder es muss mit andern Worten das chemische Potential des Sauerstoffs im Stickoxydul sehr viel höher, als das des reinen Sauerstoffs sein. Da nach unsern, freilich lückenhaften Kenntnissen das Potential, mit dem Ozon (bei Gegenwart von Sauerstoff) und Wasserstoffsuperoxyd (bei Gegenwart von Wasserdampf) je ein Sauerstoffatom abspalten, annähernd aus der Wärmetönung berechenbar ist, so dürfte das gleiche auch für Stickoxydul gelten. Wir dürfen daher vielleicht schätzungsweise vermuten, dass letztere Substanz (bei Gegenwart von Stickstoff) mit einem um $\frac{18000}{2 \cdot 23050} = 0 \cdot 39$ Volt höhern Potential als Sauerstoff zu oxydieren vermag."

Die Resultate der Arbeit sind kurz folgende:

1. Stickoxydul zerfällt in bei 700—900° mit einem bimolekularen Reaktionsverlauf.

2. Der Temperatureinfluss ist innerhalb obiger Grenzen durch die Formel:

$$\ln k = -\frac{31800}{T} + 24 \cdot 12,$$

ausgedrückt, worin als Einheit der Konzentration diejenige bei Atmosphärendruck (bei der betreffenden Temperatur) dient.

3. Feuchtigkeit hat keinen merklichen Einfluss.

4. Platinelektroden werden durch Stickoxydul nicht polarisiert, doch lässt sich das Oxydationspotential auf ca. 0·39 Volt oberhalb des Sauerstoffs schätzen.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Nernst sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für freundliche Unterstützung während derselben meinen herzlichen Dank auszusprechen; die Messungen wurden während des Winters 1904/05 in Göttingen ausgeführt.

Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudo-binär sind, mit Anwendung zur Erklärung anomaler Schmelz- und Lösungserscheinungen[1]).

Von

H. W. Bakhuis Roozeboom und **A. H. W. Aten.**

(Mit 36 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die Prinzipien der Phasenlehre erlauben, ganz allgemein ein Schema zu entwerfen für die Begrenzung der Gebiete einzelner Phasen, für die Koexistenzbedingungen mehrerer Phasen und für die Art und Weise, wie dieselben beim Wechsel von Temperatur, Druck und eventuell auch Konzentration, aufeinander folgen. Man hat dabei die grösstmögliche Übereinstimmung gefunden für diejenigen Systeme, die aus einer gleichen Anzahl Komponenten aufgebaut sind, wie sehr auch die chemische Natur und die physikalischen Eigenschaften derselben voneinander verschieden sind. Darin liegt eben der hohe Wert dieser Lehre für die Klassifikation der Phasengleichgewichte.

Es gibt jedoch noch einen zweiten Umstand, welcher der Übersichtlichkeit und der Einfachheit der Resultate in hohem Masse förderlich ist, nämlich die Tatsache, dass für die Wahl der Komponenten nur auf solche Bestandteile geachtet zu werden braucht, aus denen sich praktisch (in den untersuchten Gebieten von Temperaturen, Drucken und Konzentrationen) die existenzfähigen Phasen des Systems aufbauen lassen.

Es bedingt dies nämlich, dass sich die Übersicht der Phasengleichgewichte darstellen lässt, ohne dass wir genaue Kenntnis von der innern Beschaffenheit jeder einzelnen Phase, d. h. von allen darin vielleicht vorkommenden Partikeln (Molekeln, Atomen, Ionen usw.) zu haben brauchen, welche Kenntnis uns in sehr vielen Fällen ganz oder teilweise fehlt. Überdies entsteht daraus der Vorteil, dass unsere Kenntnis

[1]) Der Hauptgedanke dieser Abhandlung ist bereits in einer Mitteilung in Verslag Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Dezbr. 1903, niedergelegt.

der Phasengleichgewichte gänzlich unabhängig bleibt von zukünftigen Wandlungen in unsern Ansichten über die innere Natur der Phasen.

Je mehr nun unsere Kenntnis über diese innere Zusammensetzung der Phasen (welche sich vorläufig meistens auf flüssige und dampfförmige beschränkt) zunimmt, umso mehr stellt sich heraus, dass nur in einer beschränkten Anzahl Systeme die Anzahl der anwesenden Teilchen mit der Komponentenzahl übereinstimmt. Meistens ist erstere Zahl die grössere.

So ist Wasser vom Standpunkte der Phasenlehre ein System einer Komponente (wir wollen dergleichen Systeme der Kürze halber fortan unäre Systeme nennen). Nimmt man jedoch nach den jetzigen Ansichten flüssiges Wasser als ein Gemisch von H_4O_2 und H_2O an (abgesehen noch von den Spuren der Ionen), so ist es ein binäres System. Die Vereinfachung in bezug auf die Phasengleichgewichte tritt nun darum ein, weil sich im flüssigen Zustande (und eventuell auch im Dampf) zwischen beiden Arten Molekeln ein Gleichgewicht einstellt. Der eine von uns[1]) hat bereits früher darauf aufmerksam gemacht, dass dergleichen binäre Systeme nur dann sich als unäre in bezug auf die Phasengleichgewichte verhalten, wenn die Gleichgewichte zwischen den Partikeln in den homogenen Phasen sich rascher vollziehen als die Gleichgewichte zwischen den Phasen. Es verdient aber den Vorzug, ein solches System ein pseudo-unäres zu nennen.

Dergleichen Fälle begegnet man bei allen Stoffen, die im flüssigen oder dampfförmigen Zustande associiert, dissociiert oder ionisiert sind, und es kann ebenso ternäre, quaternäre und noch kompliziertere Systeme geben, welche vom Standpunkte der Phasenlehre pseudo-unär sind. Ebenso wird es ternäre und kompliziertere Systeme geben, welche pseudo-binär sind, usw.[2]).

Der Unterschied zwischen der Anzahl der Komponenten und der Anzahl der anwesenden Partikeln wird jedenfalls gegeben durch die Anzahl der Gleichgewichtsbedingungen, welche zwischen letztern existieren. Es ist nun selbstverständlich, dass die numerischen Beziehungen für Gleichgewichtszustände verschiedener Phasen bei solchen Systemen mehr oder weniger bedeutende Abweichungen von denen zeigen werden, welche für die Systeme gelten, bei denen die Komponentenzahl mit der Zahl der wirklich anwesenden Teilchen übereinstimmt. Um nur an ein

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 289 (1899).

[2]) Die hier gegebene Betrachtungsweise ist imstande, viele Meinungsverschiedenheiten, welche sich über die Bestimmung der Komponentenzahl in den letzten Jahren geäussert haben (Wegscheider, Nernst, Byk, van Laar), aufzuheben.

sehr bekanntes Beispiel zu erinnern, wird die Gefrierlinie des Eises eine weniger einfache Form zeigen, wenn mit wachsender Konzentration der zweiten Komponente in der wässerigen Lösung dieselbe zu gleicher Zeit ihren Molekularzustand ändert.

Als nun auf andern Wegen sich unsere Kenntnisse über diese Zustände vermehrten, hat man versucht, diese abweichende Gestalt auf Grund dieser Änderungen zu erklären, jedoch meistens mit wenig Erfolg, weil bei wässerigen Lösungen zuviel Komplikationen nebeneinander auftreten. Sogar bei einfachern Systemen steht es bis jetzt ziemlich hoffnungslos, um die Sache genau rechnerisch zu verfolgen, weil die Mittel fehlen, um genügende Gewissheit zu erlangen über die Quantitäten der verschiedenen Partikelchen in allen Lösungen, die nicht verdünnt sind. Dagegen besteht mehr Aussicht, eine generelle qualitative Übersicht auf graphischem Wege zu bekommen. Der erste Versuch dazu wurde von Bancroft[1]) gemacht, als er die Erstarrungserscheinungen tautomerer Stoffe abzuleiten suchte aus der Lage einerseits der Erstarrungskurven binärer Gemische und anderseits der Gleichgewichtskurve der beiden tautomeren Formen in der flüssigen Phase. Weil speziell bei mehrern stereoisomeren Körpern sich letztere Gleichgewichte ziemlich langsam einstellen, konnte er dergleichen Systeme bei genügend raschem Arbeiten als binäre, bei genügend langsamer Behandlung als unäre betrachten, wiewohl dieselben dann in Wirklichkeit pseudo-unär waren.

Der eine von uns gab kurz nachher[2]) eine Ausdehnung dieser Betrachtungsweise und fand später im System Acetaldehyd—Paraldehyd ein ganz ideales Beispiel, weil dasselbe ohne Katalysator keine molekulare Umwandlung zeigt und sich daher völlig als binäres System verhält; mit einem Katalysator aber eine dergleichen rasche Umwandlung zeigt, dass es sich völlig als pseudo-unäres System verhält. Hollmann[3]) studierte nun an diesem System die Phasengleichgewichte von den kritischen Temperaturen bis zur völligen Erstarrung und stellte so die Lage aller Phasengleichgewichte im pseudo-unären System in bezug auf die Lage der korrespondierenden Gleichgewichte im binären System fest.

Der eine von uns, der kurz zuvor ein räumliches Diagramm (mit p, t, x als Koordinaten) für Phasengleichgewichte in binären Systemen entworfen hatte[4]), konnte nun zeigen[5]), wie die pseudo-unären Gleich-

[1]) Journ. Phys. Chemistry **2**, 143 ff. (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **28**, 289 (1899). [3]) Diese Zeitschr. **43**, 129 (1903).

[4]) Siehe die ausführliche Beschreibung in: Phasenlehre, zweites Heft. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1904.

[5]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. Amsterdam 1902, 283.

gewichte sich als Schnittlinien dieser binären Gleichgewichtsflächen mit den Gleichgewichtsflächen für die molekularen Umwandlungen in den Dampf- und Flüssigkeitsphasen ergeben.

Da sowohl die ersten wie die zweiten Flächen in ihrer allgemeinen Gestalt völlig bekannt sind, lässt sich daraus ein allgemeines Bild für die pseudo-unären Systeme ableiten, das auch für solche Fälle gilt, in denen es unmöglich ist, die zweierlei Teilchen gesondert zu erhalten und zu studieren, weil ihre Umwandlungsgeschwindigkeit zu gross ist.

In der vorliegenden Abhandlung wollen wir versuchen, auf ganz analoge Weise jetzt die Erstarrungserscheinungen in solchen ternären Gemischen darzustellen, welche pseudo-binär sind. Wir wählen dazu die beiden Fälle, dass aus den Molekeln der beiden Komponenten sich eine Verbindung bildet, oder dass die eine Komponente in zweierlei Form in der flüssigen Phase vorkommt.

Mit ähnlichen Fragen hat auch Bancroft[1]) sich bereits beschäftigt, doch meinen wir, jetzt die Sache allgemeiner und übersichtlicher aufgefasst zu haben.

A. Die zwei Komponenten bilden eine Verbindung.

I. Es findet kein Gleichgewicht zwischen Verbindung und den Komponenten statt.

Es seien die Komponenten a_2 und b_2 und die Verbindung ab. Wenn wir voraussetzen, dass sich zwischen diese in der flüssigen Phasen kein Gleichgewicht einstellt, so haben wir es mit einem rein ternären System zu tun, dessen drei Bestandteile in allen Verhältnissen nebeneinander bestehen können, und das bei der Erstarrung die Komponenten sowohl wie die Verbindung in festem Zustande ausscheiden kann.

Wenn wir annehmen, dass dieselben sich rein ausscheiden, demnach keine Mischkristalle bilden, so ist eine Erstarrungsfigur zu erwarten, wie sie schematisch in Fig. 1 angegeben ist, deren Bedeutung wir als bekannt voraussetzen.

Es ist darin:

$ADGF$	die Lösungsfläche für die feste Phase	a_2,
$BDGE$	„ „ „ „ „ „	b_2,
$CEGF$	„ „ „ „ „ „	ab,
DG	„ Lösungskurve für die festen Phasen	$a_2 + b_2$,
EG	„ „ „ „ „ „	$b_2 + ab$,
FG	„ „ „ „ „ „	$a_2 + ab$,
G	„ einzige Lösung neben a_2, b_2, ab.	

[1]) Journ. Phys. Chemistry **3**, 72. 145. 551 (1899) und **5**, 182 (1901).

Wenn die drei Komponenten zusammen ideale Lösungen bildeten, würden die Kurven AF und AD (und ebenso BD und BE, CE und CF) in ihrer Lage genau übereinstimmen, und eine Isotherme wie df (und ebenso auf den beiden andern Flächen) wäre eine Gerade.

Für das richtige Verständnis der folgenden Besprechungen ist es erwünscht, sich zu vergegenwärtigen, wie nach dieser Figur die Erstarrung stattfindet. Dazu wählen wir z. B. eine Lösung H. Dieselbe wird bei Abkühlung bei I die Lösungsfläche für die feste Phase ab treffen, bei weiterer Abkühlung scheidet sich diese ab, während die Zusammensetzung der Lösung sich der Kristallisationsbahn IK entlang ändert, welche die Schnittlinie der Lösungsfläche für ab mit einer Ebene ist, die durch I und die Achse RC gelegt wird. Bei K fängt auch die Abscheidung von a_2 an, und wird die Kurve KG Kristallisationsbahn, bis der eutektische Punkt G erreicht wird, wo der letzte Teil der flüssigen Phase zu einem Konglomerat von $a_2 + b_2 + ab$ erstarrt. Ebenso sind für eine Flüssigkeit L sukzessiv LM und MG Kristallisationsbahnen, wobei die Kristallisation mit der festen Phase a_2 anfängt.

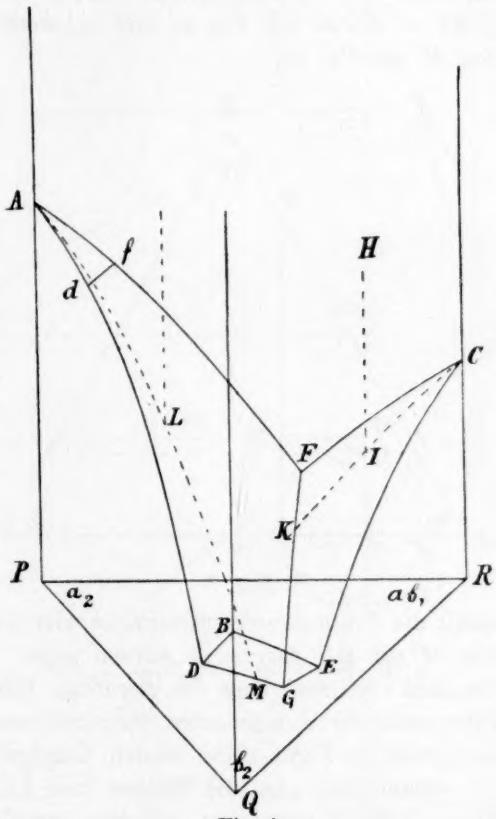


Fig. 1.

Zur Kennzeichnung der Unterschiede zwischen dieser Erstarrungsweise eines rein ternären Systems und den folgenden Fällen, die pseudobinäre Systeme vergegenwärtigen, ist es erwünscht, die räumliche Darstellung in eine solche in einer Ebene umzuändern, wobei die Zusammensetzung nur in den Komponenten a_2 und b_2 ausgedrückt wird, also statt der innern nur die Bruttozusammensetzung angegeben wird.

Dies kann auf einfache Weise geschehen, wenn man die Einheiten der drei Bestandteile so wählt, dass eine Einheit der ersten Komponente mit einer der zweiten zwei Einheiten der Verbindung geben. Ist die Verbindung ab, so muss man daher für die Einheiten der Komponenten a_2 und b_2 nehmen. In Fig. 2 besteht dann eine Lösung, die durch den Punkt M dargestellt wird, aus folgenden Quantitäten:

$$a_2 = QS, \qquad b_2 = PT, \qquad ab = ST.$$

Da nun $ab = {}^1/_2(a_2 + b_2)$, so enthält die Menge ST der Verbindung ${}^1/_2 ST = SL = LT$ von a_2 und b_2, wenn L die vertikale Projektion von M auf PQ ist.

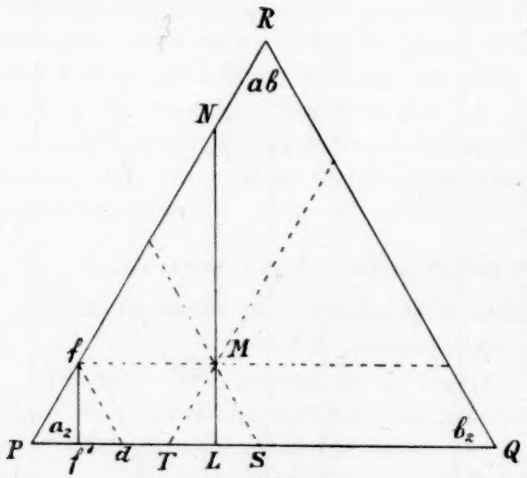


Fig. 2.

Demnach ist die Totalmenge von $a_2 = QS + SL = QL$ und von b_2: $PT + TL = PL$. Der Punkt L drückt also die Bruttozusammensetzung aus, wenn M die innere darstellt. Dasselbe gilt für alle Punkte der Vertikallinie NML. Wäre dagegen die Zusammensetzung einer Verbindung $a_2 b$, so hätte man als Einheiten die Komponenten a_4 und b_2 zu nehmen, damit die Bruttozusammensetzung wieder durch die vertikale Projektion von M auf PQ dargestellt werden kann. Es kann dadurch aber der Umstand eintreten, dass die gewählten Einheiten nicht mit der Molekulargrösse der Komponenten übereinstimmen und demnach die Regelmässigkeit, in Figur 1 bei idealen Lösungen geltend, verloren geht.

Wenn man nun alle Flächen und Linien der Raumfigur auf die Ebene $APQB$ projektiert, bekommt man eine ebene Darstellung der Erstarrungserscheinungen, wobei nur die Bruttozusammensetzung des ternären Systems angegeben wird. Eine solche Projektion von Fig. 1 ist in Fig. 3 gegeben, worin alle korrespondierenden Punkte durch dieselben Buchstaben angedeutet sind. Wenn a_2, b_2 und ab die wahren Molekulargrössen darstellen, haben für den Fall idealer Lösungen AF und AD übereinstimmende Lage in der Raumfigur; in der Projektionsfigur werden dagegen die Abszissenwerte bei gleicher Temperatur für

die Kurve AF' die Hälfte derjenigen für die Kurve AD sein, denn wenn (Fig. 2) $Pf = Pd$, so wird, beim Projektieren von Pf, $Pf' = {}^1/_2\,Pd$. Ebenso liegt BE' in der Projektionsfigur niedriger wie BD.

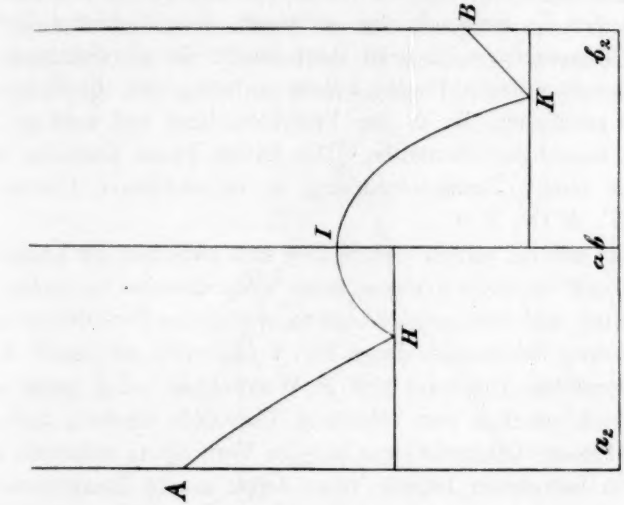


Fig. 4.

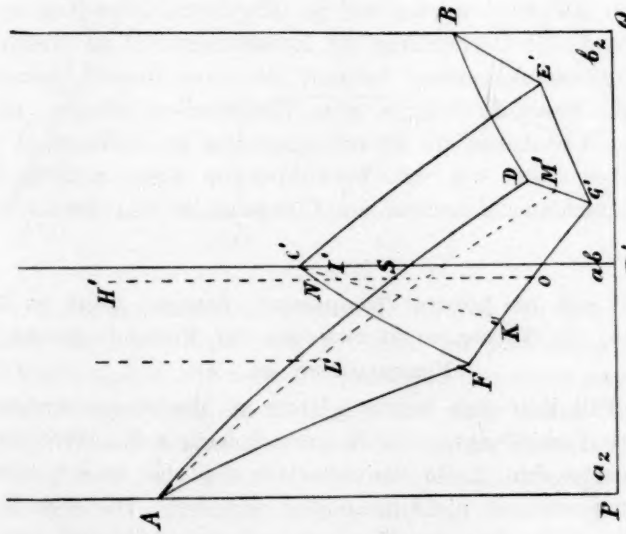


Fig. 3.

In der Fig. 3 sind gleichfalls die Kristallisationsbahnen der Lösungen, welche in I und L zu erstarren anfingen, verzeichnet. Es erhellt daraus deutlich, dass der Anfangserstarrungspunkt nicht durch die Bruttozu-

sammensetzung bestimmt ist. Liegt dieselbe auf der Linie $H'O$, so kann je nach der innern Zusammensetzung, Ausscheidung von ab zwischen N und O oder Ausscheidung von a_2 zwischen S und O anfangen. Bloss die Lösungen links von F' oder rechts von E' können nur eine feste Phase, a_2 oder b_2, auszuscheiden anfangen, jedoch wieder bei verschiedenen Temperaturen, je nach ihrer innern Zusammensetzung. Die Natur der zweiten festen Phase, welche auftritt, und die Temperatur, wobei dies stattfindet, ist in der Projektionsfigur auf analoge Weise wie in der Raumfigur abzuleiten. Die zweite Phase erscheint wieder je nach der innern Zusammensetzung in verschiedenen Punkten der Kurven DG', $E'G'$, $F'G'$.

Es findet also ein starker Unterschied statt zwischen der Erstarrungsweise eines echt ternären Systems, auch wenn dasselbe in ebener Figur dargestellt wird, und eines pseudo-binären, worin eine Verbindung auftritt, deren Erstarrung bekanntlich durch Fig. 4 allgemein dargestellt wird.

Der betrachtete Fall wird sich in Wirklichkeit nicht leicht zeigen. Es lassen sich nämlich nur schwierig Umstände denken, bei denen man allerlei flüssige Gemische einer stabilen Verbindung mit ihren beiden Komponenten bekommen könnte, ohne deren innere Zusammensetzung zu kennen. Wenn sich aber ein solcher Fall vorfinden sollte — und im folgenden Abschnitt werden wir die Möglichkeit desselben erwägen —, dann würde die Bestimmung der Erstarrungsweise an Mischungen, deren Bruttozusammensetzung bekannt ist, dazu dienen können, die ternäre Natur dieser Mischungen zum Vorschein zu bringen, und die Stabilität der Verbindung im Erstarrungsgebiete zu beweisen.

Abgesehen aber von der Verwirklichung eines solchen Falles, war die Betrachtung desselben als Übergang zu den beiden folgenden nötig.

II. Es stellt sich bei höherer Temperatur, dagegen nicht im Erstarrungsgebiete, ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung und ihren Komponenten ein.

Dieser Fall lässt sich bereits leichter als der vorige denken. Es gibt mehrere Verbindungen, die bei mittelmässig hohen Temperaturen teilweise zersetzt sind, deren Gleichgewicht sich aber in der Nähe der Erstarrungstemperaturen nicht bemerkbar verändert. Das erste Beispiel eines solchen Falles hat der eine von uns beim Chlorschwefel aufgefunden, dessen Verhalten in einer folgenden Abhandlung beschrieben werden wird. Kühlt man solche Mischungen demnach rasch genug bis in die Nähe der Erstarrungstemperaturen ab, so wird jede Brutto-

zusammensetzung des Gemisches mit nur einer innern Zusammensetzung korrespondieren.

Die Gleichgewichtskurve der Verbindung mit ihren Komponenten bei bestimmter Temperatur werden wir die Dissociationsisotherme nennen. Ihre Gestalt findet sich in Fig. 5 für drei Temperaturen angegeben. Der Maximumgehalt an der Verbindung ist anwesend, wenn die Bruttozusammensetzung derjenigen der Verbindung gleich ist, Punkt *O*.

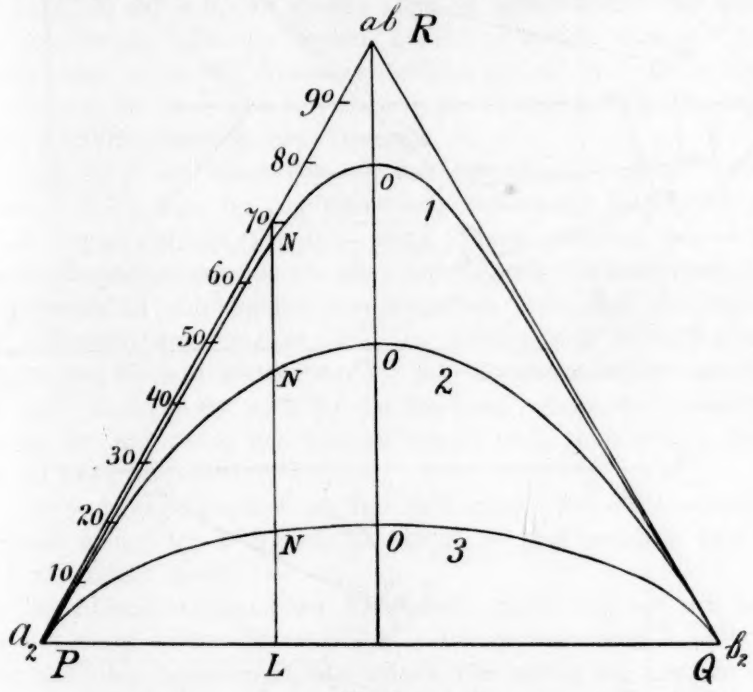


Fig. 5.

Wenn das Massenwirkungsgesetz für die flüssigen Mischungen volle Gültigkeit hätte, so würde sich mit Hilfe der Reaktionsgleichung aus diesem Maximalgehalt die Konstante derselben und damit auch die ganze Kurve berechnen lassen. In der Fig. 5 sind unter dieser Voraussetzung die drei Kurven berechnet für den Fall, dass der Dissociationsgrad der Verbindung, resp. $^1/_5$, $^1/_2$ und $^4/_5$ war, und die Reaktionsgleichung:

$$a_2 + b_2 = 2ab.$$

In diesem Fall ist dann natürlich die Kurve symmetrisch.

Ob die Kurven bei Temperaturerhöhung von 1 zu 3 oder umgekehrt verlaufen, wird dadurch bedingt, ob die Verbindung eine exotherme oder endotherme ist. Jede Kurve endet natürlich in den Ecken *P* und *Q*,

jeder Bruttozusammensetzung entspricht für eine bestimmte Temperatur nur eine innere Zusammensetzung. Wenn wir nun die Dissociationsisotherme für die Temperatur, bei welcher die rasche Abkühlung statt-

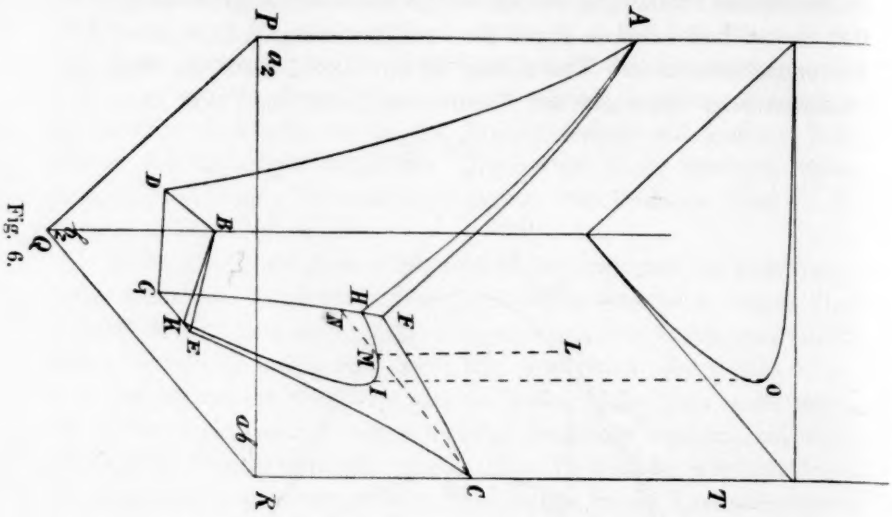


Fig. 6.

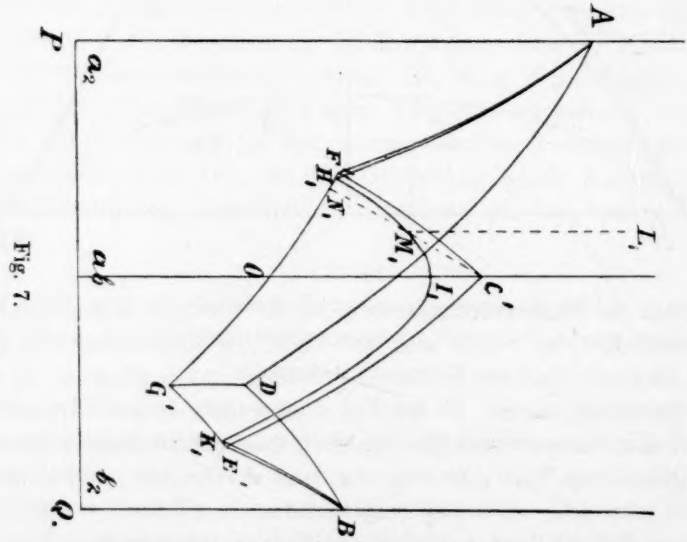


Fig. 7.

findet, in der obern Ebene der Raumfigur angeben (Fig. 6), dann würde eine vertikale Zylinderfläche durch diese Kurve gebracht die Reihe der Punkte angeben, welche man bei der Abkühlung durchlief, und daher

die innere Zusammensetzung, welche zu jeder Bruttozusammensetzung gehörte.

Diese Zylinderfläche würde nun die drei Erstarrungsflächen nach den drei Kurven AH, HIK und KB schneiden. Dieselben würden daher die — einzigen — Anfangserstarrungspunkte der Reihe der flüssigen Gemische angeben, wobei zugleich für jede Konzentration die Natur der zuerst auftretenden festen Phase feststeht: a_2 auf AH, ab auf HIK, b_2 auf KB. In dieser Hinsicht unterscheidet sich dieser Fall vom vorigen. Bei der weitern Abkühlung besteht dagegen Übereinstimmung; so ist MN Kristallisationsbahn für ab, NG für $ab + a_2$, G Endpunkt für $ab + a_2 + b_2$. Auch in der Projektion (Fig. 7) kommt dieses Verhalten deutlich zum Vorschein.

Umgekehrt hat dieser Fall mit dem folgenden — pseudo-binäres Gemisch, wobei auch bei den Erstarrungstemperaturen Gleichgewichtsverschiebung stattfindet (Fig. 4) — darin Übereinstimmung, dass es für jede Bruttozusammensetzung nur einen Anfangspunkt der Erstarrung gibt; er unterscheidet sich dagegen von demselben darin, dass die Kurven der Anfangserstarrungspunkte nicht zu gleicher Zeit Kristallisationsbahnen sind, sondern letztere hier für jede Zusammensetzung verschieden sind. Dasselbe gilt auch für die Mischung, welche die Zusammensetzung der Verbindung hat, dieselbe erstarrt in I_1 nicht total, sondern hat die Erstarrungsbahn $I_1 O$.

Ein anderer Unterschied ist, dass im folgenden Fall alle Mischungen zwischen a_2 und ab in H_1, alle übrigen in K_1 total erstarren, hier jedoch alle zuletzt in G'.

Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich aus der Lage des Maximums in der Kurve $H_1 I_1 K_1$. Der Schmelzpunkt I_1 stellt jedoch nicht den Schmelzpunkt der reinen Verbindung dar, sondern den Endschmelzpunkt dieser Verbindung in einer Mischung mit dem Dissociationsgrade, welcher der Anfangstemperatur der Abkühlung entspricht.

Gelang es daher, bei niedriger Lage der Erstarrungstemperatur die Verbindung als feste Phase rein aus der Mischung abzusondern, so würde man für ihren Schmelzpunkt jetzt den Punkt C' finden. Gelingt dies nicht, so würde man diese Lage dennoch durch den Schnittpunkt zweier Kristallisationsbahnen der Verbindung bestimmen können, weil diese alle sich in C_1 begegnen. Für die eine hat man nur die Gerade OI_1 nach oben zu verlängern, eine zweite $M_1 N_1$ lässt sich derweise bestimmen, dass man die Lösung, die bei M_1 anfängt die Verbindung auszuscheiden, weiter abkühlt und bei mehrern Temperaturen die Bruttozusammensetzung ihrer Mutterlauge bestimmt. Da die Kristallisationsbahnen (mit

Ausnahme von $O_1 I$) im allgemeinen Kurven sind, müssen mehrere Punkte bestimmt werden, um die Extrapolation des Stückes $M_1 C$, mit einiger Sicherheit ausführen zu können.

Die Lage der Kurven der Anfangserstarrungspunkte: $A H_1 I_1 K_1 B$ wird bedingt durch das innere Gleichgewicht, welches sich bei der Temperatur einstellt, bei welcher die rasche Abkühlung anfängt. Hat man mit einer exothermen Verbindung zu tun, so würde, falls man die

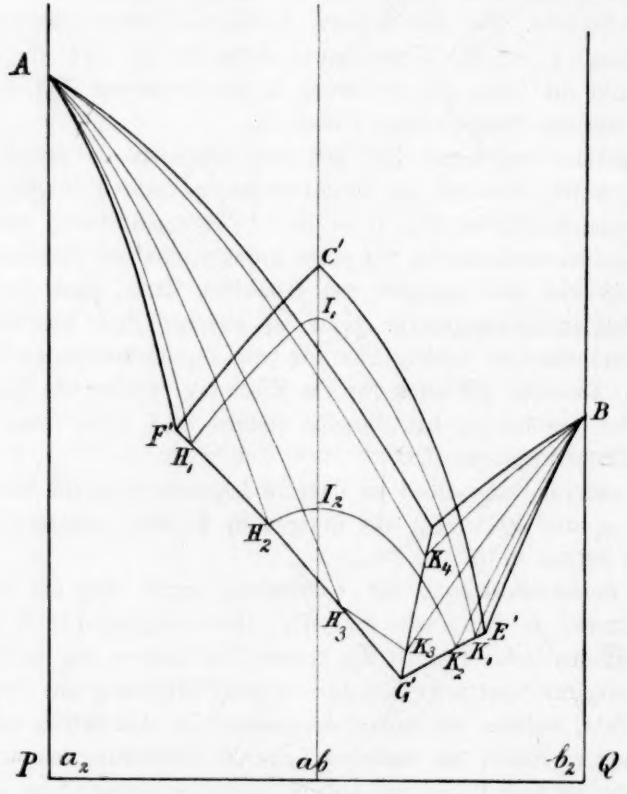


Fig. 8.

Initialtemperatur niedrig genug wählen konnte, die Verbindung praktisch undissociiert sein und als Anfangspunkte die Kurven $A F' C' E' B$ herauskommen (Fig. 8). Bei höherer Initialtemperatur wird man $A H_1 I_1 K_1 B$, bei noch höherer $A H_2 I_2 K_2 B$, $A H_3 K_3 B$ bekommen, ja sogar $A K_4 B$, d. h. die Verbindung würde weder bei der ersten, noch bei der zweiten Kristallisation, sondern erst beim Enderstarrungspunkt G' auftreten.

Wäre es demnach möglich, die Initialtemperaturen über eine solche Strecke zu wählen, dass die Dissociation der Verbindung darin von 0 bis 100% wüchse, und zu gleicher Zeit für alle diese Temperaturen die innern Gleichgewichte durch rasche Abkühlung zu fixieren, so würde man faktisch durch eine Reihe Schnitte die ganze Fig. 6 oder 7 ausfüllen können und so den sub I beschriebenen Fall realisieren.

Im allgemeinen wird dies aber wohl nicht möglich sein, weil die Reaktionsgeschwindigkeit nur unterhalb einer gewissen Temperatur klein genug wird, um den Zustand fixieren zu können.

III. Es stellt sich im ganzen Erstarrungsgebiet ein Gleichgewicht zwischen der Verbindung und ihren Komponenten ein.

Hierbei sind wieder drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Dissociation der Verbindung im flüssigen Zustande

1. keine Wärmetönung gibt,
2. Wärme absorbiert,
3. Wärme entwickelt.

1. Die Dissociation der flüssigen Verbindung gibt keine Wärmetönung.

a. Erstarrungsgang. In diesem Fall ändert sich der Gleichgewichtszustand nicht mit der Temperatur, bekommt man für alle Temperaturen identische Dissociationsisothermen, welche in der Raumfigur eine zylindrische Dissociationsfläche geben, wie die Zylinderfläche in Fig. 6. Dieselbe schneidet die Flächen für das Gleichgewicht der Lösungen mit den festen Komponenten und der Verbindung nach $AHIKB$ (Fig. 6), was in der Projektion $AH_1I_1K_1B$ (Fig. 7, 8) gibt. Diese Kurven geben dann, ebenso wie im vorigen Fall, die Anfangserstarrungspunkte an. Der weitere Erstarrungsgang ist jetzt aber ein anderer als im vorigen Fall.

Wenn man z. B. eine Lösung L (Fig. 6) abkühlt, und bei M die Ausscheidung der festen Verbindung anfängt, so würde sich dadurch die Zusammensetzung der Lösung von M nach N ändern. Dieses ist aber unmöglich, weil die Lösung, wie vorausgesetzt, keine andere Zusammensetzung annehmen kann, als eine solche, die mit der Fläche des innern Lösungsgleichgewichts übereinstimmt; und da sie zu gleicher Zeit mit der Verbindung im Gleichgewicht sein soll, so kann die Verschiebung nur in der Richtung von M nach H längs der Kurve der Anfangserstarrungspunkte gehen.

Das Gleichgewicht in der Lösung, welches durch die Ausscheidung eines Teils der Verbindung gestört wurde, kann sich nur wieder herstellen, indem sich ein neuer Anteil aus den Komponenten bildet. Im ganzen ist dann überdies der ausgeschiedene Betrag grösser als im Falle, dass sich das Lösungsgleichgewicht nicht wieder herstellt, weil MH zur linken Seite von MN liegt.

Ist die Lösung durch Abkühlung in H angekommen, so tritt gleichzeitige Sättigung an Verbindung und an der Komponente a_2 ein, und die Wiederherstellung des Gleichgewichts in der Lösung bewirkt jetzt, dass die ganze Lösung H zu einem Komplex $a_2 + ab$ erstarrt, indem sukzessive der ganze Betrag an b_2 mit einem Anteil von a_2 zu ab erstarrt. Der Punkt H gibt nämlich die einzige Lösung an, welche sowohl für sich als mit a_2 und ab im Gleichgewicht ist. Auf ähnliche Weise kann man die Besonderheiten der Erstarrung von Lösungen anderer Zusammensetzung ableiten und kommt dadurch zum Resultat, dass die Projektion der Erstarrungsfigur, mit gleichzeitiger Angabe der Enderstarrungstemperaturen, vollkommen mit Fig. 4, dem bekannten Schema eines binären Systems, worin eine Verbindung mit einem Schmelzpunkt auftritt, übereinstimmt.

Nach dem jetzigen Gesichtspunkt sind dergleichen binäre Systeme alle nur pseudo-binär und in Wirklichkeit ternär, und es würde zu der richtigen Deutung derselben die Kenntnis der Quantität der Verbindung in jedem Punkte seiner Schmelzkurve nötig sein.

Dass eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung der Verbindung beim Schmelzpunkte I total erstarrt (im Unterschiede vom vorigen Fall), wird auch wieder leicht erklärt, weil in dem Masse, als sich die feste Verbindung ausscheidet, dieselbe im flüssigen Zustande sich aus den Komponenten rekonstituiert.

b. Einfluss des Dissociationsgrades auf die Gestalt der Schmelzkurven. Während nun aber im vorigen Fall noch die Möglichkeit in Aussicht war, die Quantität der verbundenen Molekeln in der Lösung experimentell zu bestimmen, weil sich ihre Quantität bei der Erstarrung nicht änderte, so ist in den jetzigen Beispielen eine solche direkte Bestimmung nicht möglich. Auch eine indirekte Bestimmung durch Messung irgend einer physikalischen Eigenschaft der Lösung bietet nur Aussicht auf Erfolg, wenn man diese Eigenschaft zuerst gesondert an der flüssigen Verbindung im undissociierten Zustande sollte bestimmen können, was nur möglich ist, wenn dieselbe sich nur langsam dissociiert. Es fehlte daher auch bis vor kurzem bei

dem grossen Heer der binären Verbindungen an jeder Kenntnis über den Grad ihrer Dissociation im flüssigen Zustande.

Doch bietet die Gestalt der Schmelzkurve der Verbindung einen Anhaltspunkt dafür. Um dies einzusehen, haben wir nur daran zu erinnern, dass bei vollständigem Fehlen jeder Dissociation in Fig. 8 als Erstarrungskurven für die Verbindung die beiden Kurven $C'F'$ und $C'E'$ gefunden werden, welche sich unter scharfem Winkel begegnen.

Besteht eine geringe Dissociation der geschmolzenen Verbindung, so bekommt man eine Dissociationsisotherme wie Nr. 1 Fig. 5, deren beide Hälften sich noch stark den beiden Seiten PR und QR des Dreiecks nähern, jedoch jedenfalls in O kontinuierlich ineinander übergehen.

Dadurch wird dann in Fig. 6 eine Schmelzkurve HIK entstehen, deren Projektion $H_1 I_1 K_1$ in Fig. 8 ebenfalls aus zwei Teilen besteht, die in I_1 kontinuierlich ineinander übergehen. Ist die Dissociation der geschmolzenen Verbindung grösser, so entsteht eine Isotherme wie Nr. 2 Fig. 5 und demnach eine Schmelzkurve wie $H_2 I_2 K_2$ Fig. 8, die stärker in I_2 abgeflacht ist. Zu gleicher Zeit ist die Differenz zwischen dem wahren Schmelzpunkt (C') der undissociierten Verbindung und dem natürlichen Schmelzpunkt I_2 der teilweise im flüssigen Zustande dissociierten Verbindung vergrössert.

Zu denselben Resultaten, wiewohl weniger übersichtlich, kann man auch rechnerisch gelangen, wenn man die Beeinflussung der Dissociation der flüssigen Verbindung durch Zusatz einer ihrer Komponenten nach dem Massenwirkungsgesetz voraussetzt und die Gefrierpunktserniedrigung der Verbindung aus ihrer Schmelzwärme berechnet oder aus der Erniedrigung ableitet, welche indifferente Stoffe, darin gelöst, verursachen.

Bancroft hatte diesen Weg angezeigt[1]); Kremann[2]) hat solche Rechnungen und Bestimmungen von Kurven ausgeführt und dieselben benutzt, um aus der Gestalt der Schmelzkurve den Grad der Dissociation der geschmolzenen Verbindungen einzelner organischer Körper, wie Phenol—Anilin, Pikrinsäure—Naphtalin und dergl. kennen zu lernen.

Die Berechnungen sind nichts weniger als einfach[3]), daher die jetzige graphische Ableitung aus der Betrachtung als ternäres, pseudobinäres System viel übersichtlicher. Überdies sind die Grundsätze der Berechnung nur in sehr wenigen Fällen (siehe S. 473) nahezu richtig, und sollte

[1]) Journ. Phys. Chemistry **3**, 72 (1899).

[2]) Monatshefte der Chemie **25**, 1215. 1271. 1311 (1904).

[3]) In Kremanns Rechnungen sind mehrere Fehler enthalten, wodurch er zum Beispiel auf die Möglichkeit einer Schmelzpunktserhöhung schliesst.

jedenfalls statt der linearen Schmelzpunktserniedrigung bei der Berechnung diejenige Schmelzpunktserniedrigung, welche für konzentriertere Lösungen gilt[1]), benutzt werden. Bei nicht-idealen Lösungen werden jedoch alle Berechnungen illusorisch, daher wird man voraussichtlich nur bei binären Gemischen organischer Körper ein ungefähres Bild vom Dissociationsgrad der Verbindung aus der Abflachung ihrer Schmelzkurve ableiten können.

Nähert sich die Dissociation der geschmolzenen Verbindung der Vollständigkeit, so bekommt man eine Dissociationsisotherme wie Nr. 3 Fig. 5, also eine Kurve, die sich noch enger an die Seite PQ des Dreiecks anschliesst. An der Hand der Fig. 6 ist dann leicht zu übersehen, dass in solchem Fall die Dissociationsfläche die Schmelzfläche der Verbindung nur dann wird treffen können, wenn letztere sich bei tieferer Temperatur sehr stark der Seitenfläche $APQB$ des Prismas genähert hat, was wiederum nur möglich ist, wenn die Schmelzpunkte A und B der Komponenten sehr niedrig sind im Vergleich zum Schmelzpunkt C der undissociierten Verbindung.

Die Schmelzkurve der Verbindung bildet dann eine Kurve mit äusserst schwacher Krümmung. Kremann hat einen solchen Fall im System Dinitrobenzol—Naphtalin beobachtet[2]).

c. Ausdehnung der stabilen Kurventeile. Bei starker Dissociation der Schmelze findet aber meistens eine andere Abänderung statt, welche in Fig. 8 im Kurvenverlauf AH_3K_3B dargestellt ist. Es fällt dann der Schmelzpunkt und der eutektische Punkt auf der Kurve der Verbindung an der Seite von A hinweg, und es tritt dafür ein Umwandlungspunkt H_3 auf. Man sieht leicht in der Figur, dass dies dann an der Seite von A der Fall ist, weil die Schmelzfläche $AFGD$ für diese Komponente auch Lösungen umfasst, welche die Bruttozusammensetzung der Verbindung aufweisen. Im allgemeinen wird A die Komponente mit dem höchsten Schmelzpunkt sein. In Übereinstimmung hiermit sind auch bei den Salzhydraten meistens die Umwandlungspunkte bei der Begegnung einer Hydratkurve mit einer solchen eines wasserärmern Hydrats oder des Anhydrids beobachtet.

Bei noch stärkerer Dissociation der Verbindung sieht man leicht, dass der Fall eintreten kann, bei dem die Dissociationsfläche in Fig. 6 gar nicht mehr die Schmelzfläche der Verbindung trifft. Es entstehen

[1]) Siehe Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgew., 2. Heft, 273 ff.

[2]) Diesen Fall mit demjenigen isomorpher Mischungen vergleichen zu wollen (Kremann), kann nur verwirrend wirken.

dann als Schmelzkurven nur zwei Kurven, wie AK_4 und BK_4; d. h. es friert die Verbindung nicht mehr aus, sondern nur die beiden Komponenten. Beim Gefrieren muss die Verbindung sich demnach in die Komponenten zerlegen.

Es stellt sich also als Resultat der jetzigen Betrachtungen heraus, dass die Existenz einer Schmelzkurve einer binären Verbindung die Existenz derselben Verbindung auch in den flüssigen Gemischen ihrer Komponenten voraussetzt; dass der Dissociationsgrad der geschmolzenen Verbindung im allgemeinen umso grösser ist, je mehr die Schmelzkurve im Maximum abgeflacht ist; dass die Ausdehnung, welche diese Kurve bekommt, nicht nur vom Grade der Dissociation, sondern auch in hohem Masse von der Lage der Schmelzpunkte der beiden Komponenten abhängig ist, so dass eventuell der eine Ast der Kurve und der reine Schmelzpunkt nicht mehr auftreten können, oder sogar die ganze Kurve verschwindet, und damit die Möglichkeit der Abscheidung der Verbindung aus den flüssigen Gemischen aufhört.

Was die Gestalt der Komponentenkurven anbetrifft, sei schliesslich noch hervorgehoben, dass aus der Betrachtung der Fig. 6 und 8 folgt, dass dieselben wohl eine grössere oder geringere Verschiebung erfahren, je nach der Zusammensetzung und der Dissociation der sich in Lösung befindenden Verbindung; dass aber ihre allgemeine Gestalt dadurch nicht abgeändert wird (siehe Seite 473). Wären die Lösungen wieder ideal, so würde sich aus ihrer Gestalt Art und Gehalt der Verbindung berechnen und demnach auch auf die Anwesenheit derselben schliessen lassen für den Fall, dass die Verbindung nicht beim Erstarren zur Ausscheidung kommt. Hierauf besteht jedoch nur Aussicht bei binären Gemischen organischer Körper, zwischen welchen vielfach nur eine Verbindung besteht, und die am meisten den idealen Lösungen nahe kommen.

2. Die Dissociation der flüssigen Verbindung absorbiert Wärme.

a. Gestalt der Dissociationsfläche. Der im vorigen betrachtete Fall ist ein Ausnahmefall. Die Wärmetönung bei der Dissociation der flüssigen Verbindung kann sich praktisch wohl dem Nullwert nähern, und damit die Dissociationsisotherme ihre Gestalt bei nicht zu grosser Temperaturänderung fast unverändert beibehalten, aber im allgemeinen wird die Wärmetönung einen messbaren Wert haben. Wir betrachten zuerst den Fall, der bis jetzt nur einzig bekannt ist, wobei die Dissociation Wärme absorbiert. Wenn wir daher wieder im Dreieck (Fig. 9)

eine Reihe Isothermen angeben, so werden dieselben bei absteigender Temperatur ihre Gestalt in der Richtung von 1—9 ändern, weil bei

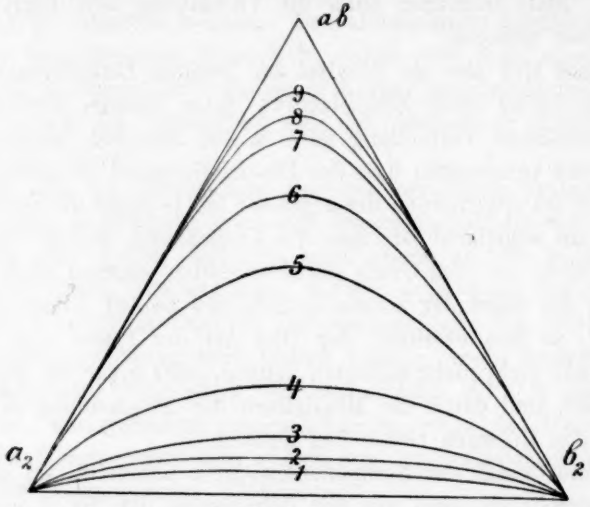


Fig. 9.

niedriger Temperatur der Gehalt der Verbindung in allen Lösungen zunimmt. Im allgemeinen sind bis jetzt Messungen an dissociierenden

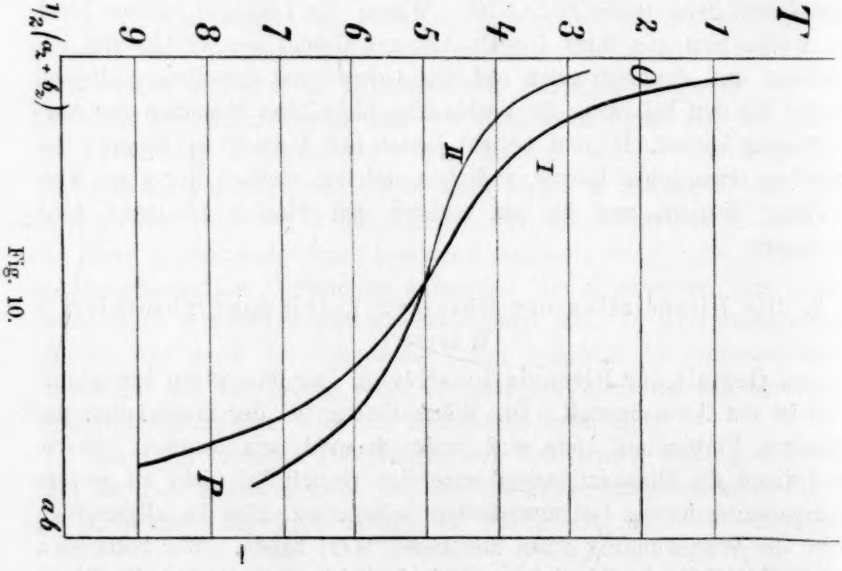


Fig. 10.

flüssigen Verbindungen nicht ausgeführt; es ist aber wohl angemessen, die Voraussetzung zu machen, dass dieselben einem ähnlichen Tempe-

raturgesetz folgen werden wie die Dissociation gasförmiger Verbindungen; demnach wird die Dissociation in einer Flüssigkeit von der Bruttozusammensetzung der Verbindung den Verlauf einer der Kurven *OP* (Fig. 10) zeigen, wobei bei hohen sowohl wie bei niedrigen Temperaturen die Dissociation sich wenig, bei mittlern stark ändert, bei II stärker wie bei I. Wenn daher die Dissociationsisothermen in Fig. 9 für gleiche Temperaturintervalle verzeichnet sind, so gehen die mittlern am stärksten auseinander, wie angegeben. Setzen wir diese Dissociationsisothermen auf einer T-Achse aus, so bekommen wir wieder eine Dissociationsfläche, die aber nicht wie in Fig. 6 eine Zylinderfläche ist, sondern deren eigenartige Gestalt in Figur 11 anschaulich wird. In ihrem obern Teile schliesst sie sich fast an die Vorderebene des Prismas, in ihrem untern Teile fast an die beiden Seitenebenen desselben an.

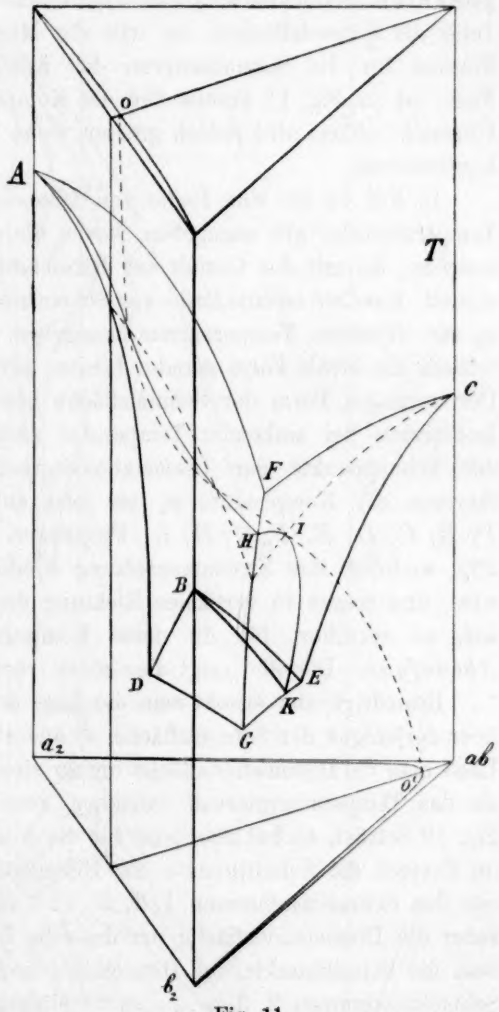


Fig. 11.

Durch die Schnittlinien dieser Dissociationsfläche mit den drei Schmelzflächen (oder eventuell nur mit denjenigen der beiden Komponenten) entsteht nun wieder die Figur der Anfangserstarrungspunkte.

Wenn die Verbindungsfläche auch geschnitten wird, bekommt man wieder drei Kurven, wie im vorigen Fall. Wenn die Dissociationsfläche mit ihrem obern oder untern Teil, wo die Änderung der Dissociation mit der Temperatur gering ist, die drei Schmelzflächen schneidet, wer-

den im allgemeinen die möglichen Gestalten dieser drei Kurven gänzlich übereinstimmen mit denjenigen Typen, welche bereits für den Fall abgeleitet wurden, dass die Dissociationswärme Null war.

b. Besondere Gestalten der Schmelzkurven für die Komponenten. Schneidet die Dissociationsfläche dagegen mit ihrem mittlern Teile die Schmelzflächen, so tritt die Möglichkeit stark abweichender Formen für die Schmelzkurven der Komponenten ein. Eine solche Form ist in Fig. 11 bereits für die Komponente a_2 angenommen, die Übersichtlichkeit wird jedoch grösser, wenn wir dieselbe folgendermassen konstruieren.

In Fig. 12 ist eine Reihe von Dissociationsisothermen für gleiche Temperaturintervalle angegeben, wovon die mittlern so stark auseinander weichen, als mit der Gestalt der Dissociationskurve I Fig. 10 übereinstimmt. Daneben ist eine Reihe von Schmelzisothermen für die Komponente a_2 für dieselben Temperaturen angegeben. Einfachheitshalber ist für letztere die ideale Form gerader Linien, parallel zu QR[1]) angenommen. Der normalen Form der Schmelzfläche gemäss wird die Distanz dieser Isothermen bei sinkender Temperatur stets kleiner. Die Reihenfolge der Schnittpunkte der Dissociationsisothermen und der Schmelzisothermen der Komponente a_2 ist jetzt angegeben durch die Punkte $P, B, C, D, E, F, G, H, I$. Projizieren wir dieselben auf die Seite PQ, wodurch ihre Zusammensetzung wieder in a_2 und b_2 ausgedrückt wird, und tragen in vertikaler Richtung die zugehörigen Temperaturen auf, so resultiert für die feste Komponente a_2 die Schmelzkurve $Abcdefghi$. Dieselbe zeigt also einen rückläufigen Teil eg.

Erniedrigt oder erhöht man die Lage der Dissociationsfläche gegenüber derjenigen der Schmelzfläche, so ändert sich die Gestalt der Kurve. Lässt man die Dissociationsfläche um so viele Grade in die Höhe rücken, als das Temperaturintervall zwischen zwei Dissociationsisothermen in Fig. 12 beträgt, so hat man jetzt für die Konstruktion der Schmelzkurve im Dreieck die Schnittpunkte der Dissociationsisothermen 2, 3, 4 . . . . mit den Schmelzisothermen 1, 2, 3 . . . . zu vereinigen. Rückt umgekehrt die Dissociationsfläche um dasselbe Intervall nach unten, so hat man die Schnittpunkte der Dissociationsisothermen 1, 2, 3 . . . mit den Schmelzisothermen 2, 3, 4 . . . zu vereinigen, usw. Es sind in Fig. 12 zwei der so resultierenden Kurven für eine höhere, und zwei für eine niedrigere Lage der Dissociationsfläche abgeleitet, während die Kurve AD für den Fall gilt, dass gar keine Verbindung in der Lösung be-

[1]) Über die Bedeutung siehe S. 453.

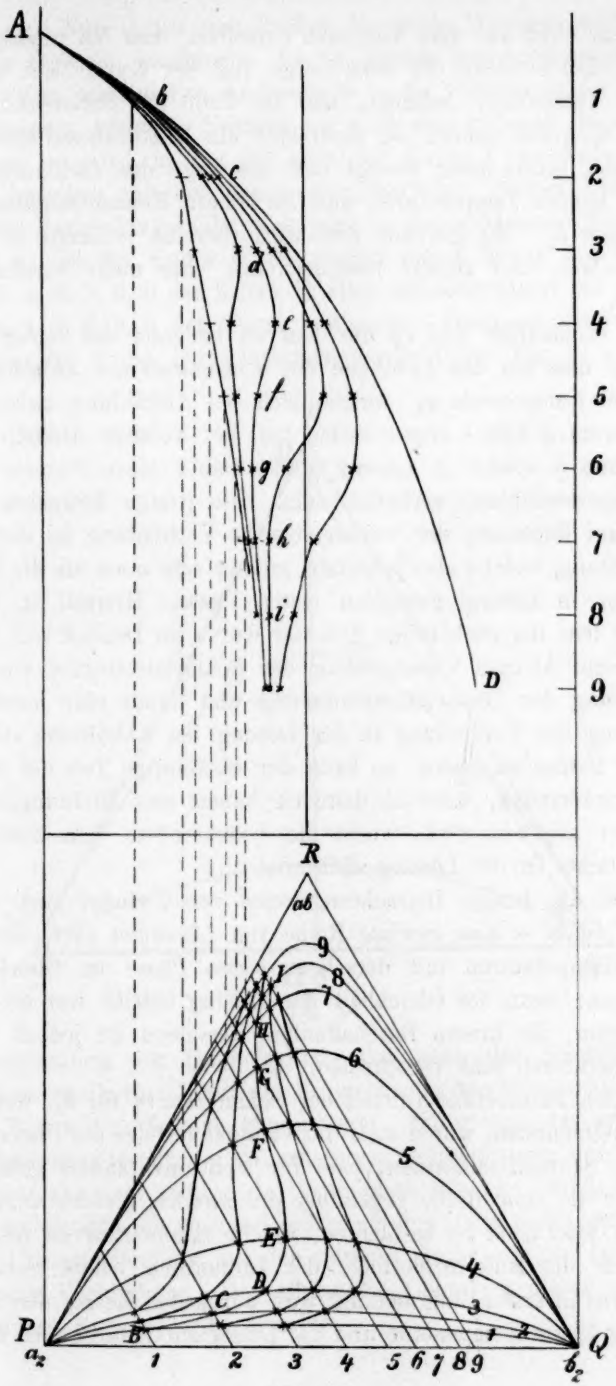

A
b
c
d
e
f
g
h
i
D
1
2
3
4
5
6
7
8
9
R
ab
9
8
7
6
5
4
3
2
1
H
G
F
E
D
C
B
P
Q
a_2
b_2
1 2 3 4 5 6 7 8 9

Fig. 12.

steht. Man sieht aus dem Vergleich derselben, dass bei niedriger Lage der Dissociationsfläche der rückläufige Teil der Kurve sich auch bei niedriger Temperatur befindet, und im Teile der Schmelzkurve, der sich der b_2-Achse nähert. Je mehr sich die Dissociationsfläche in die Höhe zieht, umso mehr bewegt sich die Lage des rückläufigen Teils auch zu höhern Temperaturen und zu höhern Konzentrationen an der Komponente a_2. Zu gleicher Zeit wird dieselbe je länger je weniger ausgesprochen, und zuletzt resultiert nur eine mehr vertikale Ausbuchtung.

Der rückläufige Teil eg der Kurven bedeutet die retrograde Erscheinung, dass bei den Lösungen der Konzentrationen zwischen d und e die feste Komponente a_2, welche sich bei Abkühlung zwischen den Temperaturen d und e abgeschieden hat, bei weiterer Abkühlung zwischen e und g wieder in Lösung geht. Daher muss letzterer Prozess mit Wärmeentwicklung verknüpft sein. Die jetzige Betrachtung stellt dieselbe auf Rechnung der weitergehenden Verbindung in der Lösung bei Abkühlung, welche also jedenfalls grösser sein muss als die Schmelzwärme der in Lösung gehenden festen Phase. Hiermit in Übereinstimmung tritt der rückläufige Teil der Kurve im Dreieck nur dort auf, wo bei einer kleinen Verschiebung der Schmelzisotherme eine starke Verschiebung der Dissociationsisotherme und damit eine beträchtliche Vermehrung der Verbindung in der Lösung bei Abkühlung stattfindet. Ist dieser Betrag zu gering, so kann der rückläufige Teil der Schmelzkurve verschwinden, wiewohl dennoch immer eine Richtungsänderung das Gebiet angeben wird, worin die bedeutendste Verschiebung des Gleichgewichts in der Lösung stattfindet.

Durch die jetzige Betrachtungsweise verschwindet auch die Befremdung, dass es eine gewisse Reihe von Lösungen gibt, deren jede bei drei Temperaturen mit derselben festen Phase im Gleichgewicht stehen kann; denn die Gleichheit der Lösung betrifft nur die Bruttokonzentration, die innere Beschaffenheit derselben ist jedoch bei den drei Temperaturen sehr verschieden.

Bei den Formveränderungen der Schmelzkurve für a_2, welche wir bis jetzt betrachteten, wurde stets die Aufeinanderfolge der Dissociations-, sowie der Schmelzisothermen, jede für sich unverändert gelassen, es wurde nur die erste Reihe gegenüber der zweiten verschoben. Ausserdem wäre jetzt noch zu betrachten, welche Schmelzkurven resultieren, wenn auch die Aufeinanderfolge der Isothermen beider Serien sich änderte, was in erster Linie bedingt wird durch den Betrag der Schmelzwärme der festen Komponente und der Dissociationswärme der flüssigen

Verbindung. Nun lassen sich freilich für beide Wärmequantitäten alle denkbaren Grössen annehmen. Es ist jedoch leicht einzusehen, dass dadurch keine prinzipiellen Änderungen in der Gestaltung der Schmelzkurve entstehen können. Nehmen wir z. B. eine grössere Dissociationswärme an, so wird in Fig. 10 statt der Kurve I die Kurve II den Verlauf derselben mit der Temperatur darstellen können; der grösste Betrag der Verbindung bildet sich jetzt in einem kleinern Temperaturintervall als bei der Kurve I. Es stimmt dieser Betrag bei den Temperaturen 2, 4, 5, 6, 8 der Kurve II etwa mit denjenigen bei den Temperaturen 1, 2, 5, 8, 9 der Kurve I überein. Demnach wäre jetzt für die Temperatur 2 die Dissociationsisotherme 1 der Fig. 12 gültig und

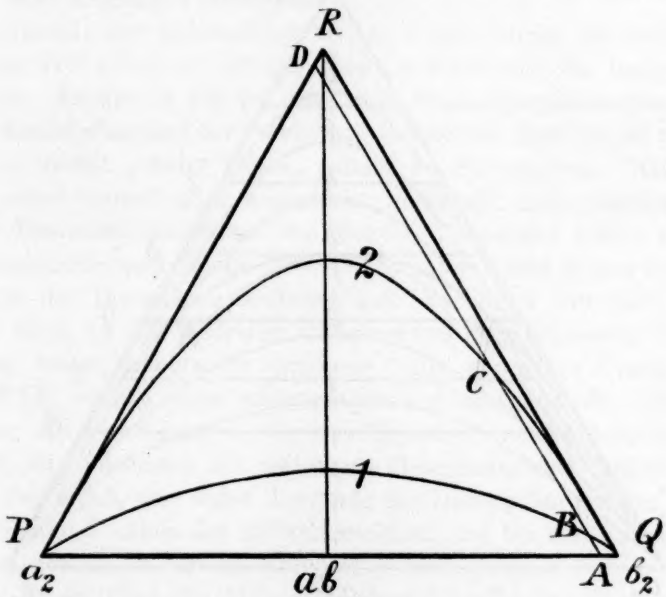


Fig. 13.

zur Bestimmung der Schmelzkurve also auch der Schnittpunkt der Dissociationsisotherme 1 mit der Schmelzisotherme 2 zu nehmen, ebenso 4, 5, 6, 8 mit 2, 5, 8, 9 zu kombinieren. Führt man das aus, so sieht man, dass die Gestalt der so erhaltenen Schmelzkurve nur darin von derjenigen abweicht, wobei die Isothermen mit gleichen Indizes kombiniert waren, dass die rückläufige Krümmung etwas mehr ausgesprochen ist, in Übereinstimmung mit der stärkern Änderung des Dissociationsgrades der Verbindung. Der allgemeine Charakter dieser und ebenso aller andern Kurven bleibt derselbe.

Schliesslich verdient noch die Frage nach der Richtung des untern Teils der Schmelzkurve Besprechung. Wenn keine Verbindung in der Flüssigkeit auftritt, läuft dieselbe asymptotisch an der B-Achse (Kurve AD, Fig. 6). In der Darstellungsweise der Fig. 12, welche hier in Fig. 13 reproduziert ist, stellt sich das so heraus, dass die Schmelzisotherme für eine sehr niedrige Temperatur, $ABCD$, sich sehr der Seite QR nähert. Ist nun die Dissociation der Verbindung bei dieser Temperatur noch total, so ist A die Zusammensetzung der Lösung. Ist die Dissociation noch ziemlich gross, Isotherme 1, so ist B die gesättigte

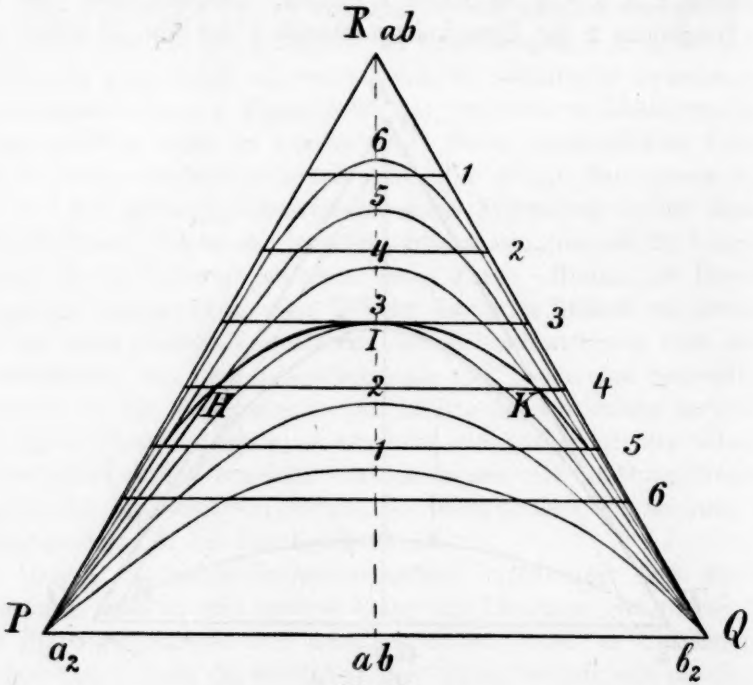


Fig. 14.

Lösung, deren Projektion sich bereits etwas weiter als A von Q entfernt. Ist der Verbindungsgrad stärker, Isotherme 2, so ist C die gesättigte Lösung, ist schliesslich bei der gewählten Temperatur die Verbindung total, so ist D die gesättigte Lösung, deren Projektion sich also bei absteigender Temperatur der Zusammensetzung ab nähert. Es wird demnach der untere Teil der Schmelzkurve je nach dem Grade der Bildung der Verbindung in der Lösung bei sehr niedrigen Temperaturen allerlei Konzentrationen entsprechen können, die zwischen ab und b_2 gelegen sind.

Für die Schmelzkurve der zweiten Komponente gelten vollkommen dieselben Überlegungen; sie kann demnach die nämlichen Formen wie die Kurve der ersten Komponente aufweisen.

Für beide Kurven lässt sich überdies nach der jetzigen Ableitungsweise noch leicht einsehen, dass dieselben wohl eine stärkere oder schwächere Ausbuchtung erhalten können, gleichwie die linke Kurve in Fig. 12, dass jedoch niemals ein retrograder Teil vorkommen kann, falls die Dissociation der Verbindung in der Lösung von der Temperatur unabhängig ist (Seite 465); weil die Schnittpunkte der Schmelzisothermen mit der einen Dissociationsisotherme sich graduell dieser Kurve entlang verschieben, daher ihre Projektionen graduell von P nach Q oder umgekehrt fortschreiten.

c. Gestalt der Schmelzkurve der Verbindung. Die Schmelzkurve der Verbindung ist auf ganz analoge Weise aus den Isothermen abzuleiten. Es sind in Fig. 14 dazu sechs Dissociationsisothermen und sechs Schmelzisothermen der Verbindung verzeichnet. Letztern ist wieder die ideale Gestalt gerader Linien, parallel an PQ gegeben. Während die Schmelzisotherme einer Komponente jedenfalls einen Schnittpunkt mit der Dissociationsisotherme für dieselbe Temperatur hatte, weisen die Schmelzisothermen für die höhern Temperaturen jetzt keinen Schnittpunkt mit der Dissociationsisotherme auf. Bei Nr. 3 tritt zuerst Berührung ein[1]), bei den niedrigern Temperaturen zwei Schnittpunkte, die sich stets weiter voneinander entfernen. Die allgemeine Gestalt der Kurve HIK, welche diese Schnittpunkte verbindet und der Schmelzkurve für die Verbindung in der t-x-Projektion, welche damit korrespondiert, ist vollkommen mit derjenigen übereinstimmend, welche sich für den Fall ergab, dass keine Änderung der Dissociation mit der Temperatur stattfand. Anomaler Richtungswechsel, wie bei den Kurven für die Komponenten, ist bei der Verbindung nicht möglich.

Nur ist der Grad der Abflachung ihrer Schmelzkurve jetzt grösser wie im vorigen Fall, wie sich sofort aus dem Vergleich der Kurve HIK mit der Kurve 3 ergibt, auf welcher bei gleichbleibender Dissociation alle Schnittpunkte mit den Schmelzisothermen liegen würden. Aus diesem Grunde werden Berechnungen über den Grad der Disso-

[1]) Bei der hier gewählten idealen Form der beiden Isothermen findet die Berührung in einem Punkte statt, der einer Lösung entspricht, welche die Zusammensetzung der Verbindung hat. Daher entspricht diese Lösung der höchsten Temperatur der Schmelzkurve. Nach Willard Gibbs muss dies immer der Fall sein, also auch bei nicht idealer Gestalt dennoch die Berührung der beiden Isothermen auf Rab stattfinden.

ciation der geschmolzenen Verbindung aus der Abflachung der Schmelzkurve (siehe oben Seite 463) nur dann Wert haben, wenn praktisch diese Dissociation ohne Wärmetönung stattfindet.

d. Verknüpfungsweise der drei Schmelzkurven. Welche Teile der drei Kurven realisierbar sein werden, und welche Gestalt demnach die ganze Erstarrungsfigur bekommen wird, hängt nun wieder von der relativen Lage der Schmelzpunkte der Komponenten und ihrer Verbindung und von deren Dissociation ab. Im allgemeinen wird, ebenso wie im vorigen Fall, entweder ein grösserer oder kleinerer Teil der beiden Äste der Kurve der Verbindung hervortreten, oder nur ein Teil des einen Astes derselben, oder sogar die Kurve gänzlich herausfallen.

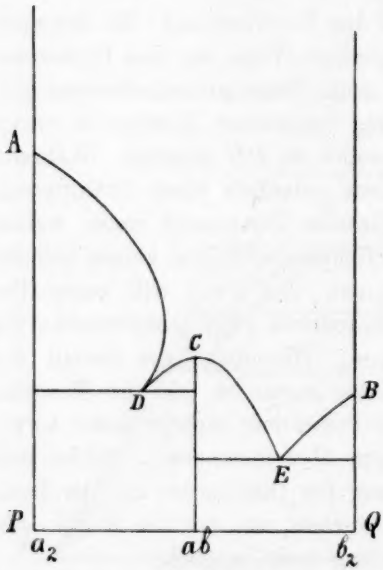


Fig. 15.

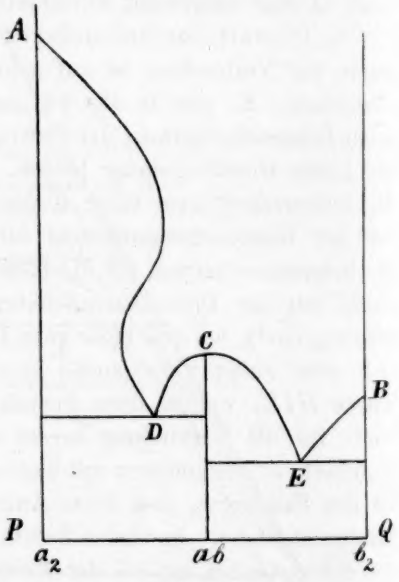


Fig. 16.

Besondere Verknüpfungen können aus der besondern Gestalt, welche den Kurven beider Komponenten zukommen kann, hervorgehen. So wäre z. B. denkbar, dass, wie in Fig. 15, der rücklaufende Teil der Kurve für die Komponente A, oder wie in Fig. 16, sogar der darauf folgende Teil derselben mit der linken Hälfte der Kurve für die Verbindung zusammenträfe. Bis jetzt wurde jedoch ein solcher Fall nicht realisiert, um so weniger ein solcher, bei dem zu gleicher Zeit bei der Kurve für die Komponente B ähnliche Formen auftraten.

Teilweise kann das daran liegen, dass die am meisten untersuchten Systeme, solche aus Salzen und Wasser sind, wo meistens die even-

tuellen Schmelzpunkte des Salzes und seiner niedrigen Hydrate so hoch gelegen sind, dass bei den ziemlich niedrigen Temperaturen, bei denen die Untersuchungen ausgeführt wurden, die Löslichkeitskurven bereits bis in die Nähe der Wasserachse fortgerückt waren, demnach vielfach die Schmelzpunkte der höhern Hydrate nicht mehr existenzfähig waren. Anderseits liegt der Schmelzpunkt des Wassers in diesen Beispielen so niedrig, dass eine anomale Richtung an der Eiskurve noch niemals zur Beobachtung kam.

Wenn der Schmelzpunkt der Verbindung nicht mehr realisierbar ist, konnte Fig. 17 oder 18 auftreten. Wir werden sehen, dass bis jetzt nur die erste beobachtet worden ist.

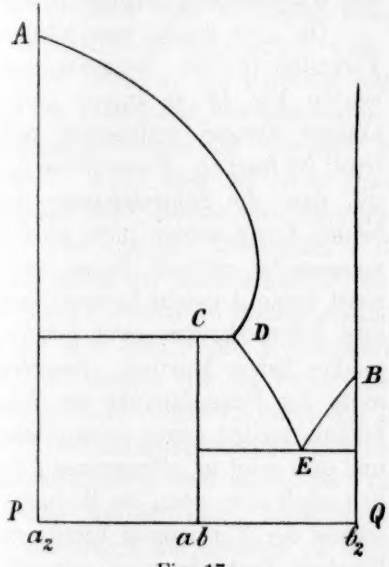


Fig. 17.

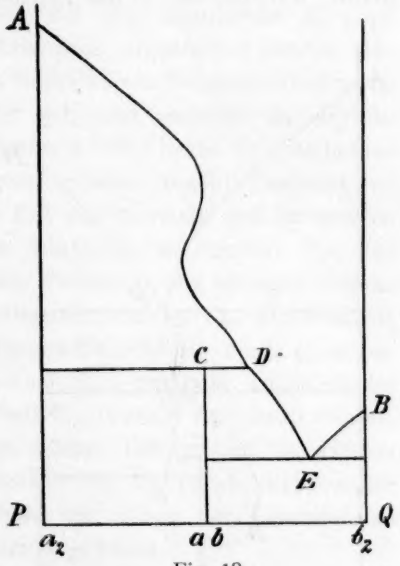


Fig. 18.

Auch wenn die Kurve der Verbindung gänzlich ausfällt, wäre wegen der anomalen Gestalt der einen oder beider Kurven für die Komponenten noch eine sehr besondere Verknüpfungsweise möglich, die in Fig. 19 skizziert ist. Dieselbe setzt voraus, dass die beiden Kurven einander zweimal schneiden können, in F und in G. Es würde dann in F totale Erstarrung zu den beiden Komponenten stattfinden, unterhalb G sich aber ein neues Gebiet ungesättigter Lösungen öffnen, woraus sich die Verbindung abscheiden könnte. In der Figur ist dabei noch vorausgesetzt, dass der Schmelzpunkt C realisierbar wäre, was jedoch nicht notwendig wäre. Auch ist es nicht nötig, dass die beiden Kurven einen rückläufigen Teil aufweisen.

Die grösste Besonderheit dieses Typus liegt wohl in der Umwandlung in G. Unterhalb der Temperatur dieses Punktes sollte sich nämlich aus dem Gemisch der festen Komponenten wieder eine Lösung G bilden, also unter Wärmeentwicklung. Zuvor hatte bei F das umgekehrte stattgefunden.

Es liegt nun freilich eine solche Möglichkeit vor, wenn nämlich zwischen den Temperaturen der Punkte F und G die Quantität der in diesen Lösungen enthaltenen Menge an Verbindung so stark zunimmt, dass die durch die Bildung derselben freiwerdende Wärme die Schmelzwärme der beiden Komponenten im Verhältnis, das dem Punkte G entspricht, übertrifft, wodurch die ganze Schmelzerscheinung noch Wärme entbinden könnte, während bei F das Zeichen der Wärmetönung umgekehrt war.

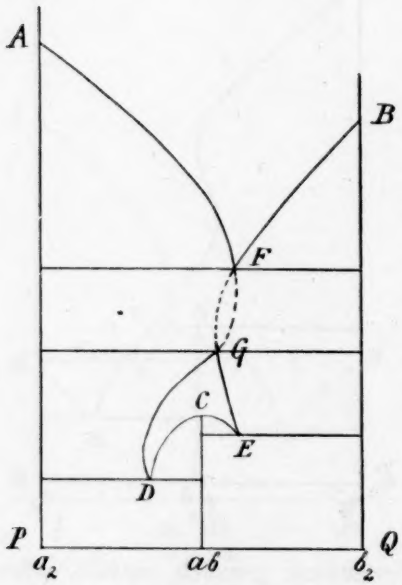


Fig. 19.

Ob eine solche merkwürdige Verknüpfung der Schmelzkurven wie in Fig. 19 an irgend einem binären System realisierbar sein wird, ist fraglich. Zuerst wäre nötig, dass die Schmelzpunkte der beiden Komponenten nicht zu viel voneinander entfernt liegen, weil sonst keine Aussicht besteht, dass ihre Schmelzkurven zwei Schnittpunkte haben konnten. Zweitens muss der Schmelzpunkt der Verbindung niedrig genug gelegen sein, und dies wird im allgemeinen eine Seltenheit sein, wenn die Bildungswärme der Verbindung bereits im flüssigen Zustande gross sein soll. Weil aber unsere Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt einer Verbindung und Bildungswärme und Dissociationsgrad derselben im flüssigen Zustande nur sehr schwebend sind, lässt sich nicht im voraus sagen, dass der Typus Fig. 19 nicht realisierbar sei. Wenn nicht, so lässt sich erwarten, dass die Bildung der festen Verbindung bei einer Temperatur unterhalb der eutektischen aus dem erstarrten Konglomerat der beiden Komponenten stattfinden wird, auf welche Möglichkeit der eine[1]) von uns früher hingewiesen hat. Beispiele davon finden sich nur zerstreut

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 512 (1899).

vor und genauer untersucht nur an Systemen, worin auch Mischkristalle auftreten[1]).

e. Beispiele. Zur Bestätigung der jetzigen Betrachtungen über die Ursachen der anomalen Gestalt der Schmelzkurven wäre es erwünscht, solche Beispiele binärer Gemische aufzufinden, bei denen nur eine Verbindung im flüssigen Zustande auftritt, und deren Gehalt in der Lösung auf chemischem oder physikalischem Wege bestimmbar wäre. Am überzeugendsten wäre ein solcher Fall, bei welchem die Bildung der Verbindung in der Lösung so langsam stattfindet, dass es gelänge, die Schmelzkurve der einen Komponente, z. B. A, das eine Mal im binären Gemisch mit B, das andere Mal, nachdem sich die Verbindung AB bis zum Lösungsgleichgewicht ausgebildet hatte, zu bestimmen.

Vielleicht gibt es solche Beispiele bei den organischen Körpern. So hydratisieren bekanntlich viele Anhydride organischer Säuren sich äusserst langsam, und darunter wäre vielleicht ein Beispiel aufzufinden, wo die Löslichkeit des Anhydrids für sich, und nachdem das Hydratisierungsgleichgewicht zustande gekommen ist, beide zu bestimmen wären. Wenn dies bei einer genügend grossen Anzahl Temperaturen möglich wäre, konnte man im ersten Fall eine normale und im zweiten Fall eine anomale Lösungskurve des Anhydrids bekommen. Bei den Anhydriden der Bernsteinsäure und der Phtalsäure, die einzigen, welche in ihrem Verhalten zu Wasser genau untersucht wurden [van der Stadt[2])], zeigte sich jedoch die Hydratisierungsgeschwindigkeit noch zu gross. Dasselbe fanden wir bei vorläufigen Versuchen mit dem Anhydrid des Milchzuckers, wozu wir durch die Arbeit Hudsons[3]) veranlasst wurden. Die Hydratisierung erreicht bald einen solchen Betrag, dass das Hydrat auskristallisiert, und somit die Löslichkeit des Anhydrids nicht weiter verfolgt werden kann, sonst wäre hier der Gehalt der Lösungen an Hydrat durch die Rotation zu bestimmen gewesen.

Eine grosse Anzahl anomaler Lösungskurven findet sich dagegen bei Systemen aus Salz und Wasser, und zwar besonders an solchen, wo mehrere, ja manchmal sehr viele Hydrate im festen Zustande bekannt sind, und nach dem Vorigen demnach auch in Lösung zu einem gewissen Betrag angenommen werden können. Man kann jetzt ein jedes Hydrat mit Wasser als die beiden Komponenten eines binären Systems betrachten, und wird sich daraus die Möglichkeit einer anomalen Lö-

[1]) Adriani fand das erste Beispiel: Diese Zeitschr. **38**, 468 (1901). Später sind solche bei $Cu + Sn$ von Heycock und Neville, bei $HgJ_2 + AgJ$ von Steger gefunden worden.

[2]) Diese Zeitschr. **41**, 353 (1902). [3]) Diese Zeitschr. **50**, 273 (1904).

sungskurve nicht nur für das anhydrische Salz, sondern auch für Hydrate ergeben, deren retrograder Teil durch die bei steigender Temperatur zunehmende Zerlegung eines oder mehrerer höhern Hydrate in der Lösung zu erklären wäre.

Es ist hiermit ganz gut in Übereinstimmung, dass fast niemals[1]) eine anomale Gestalt an der Lösungskurve des höchsten Hydrats hervortritt, auch wenn die niedrigern Hydrate und das Anhydrid einen solchen Kurventeil zeigen. Ein sehr schönes Beispiel dafür bietet die jüngste Untersuchung Koppels[2]) über die Löslichkeit des Cerosulfats. Nur das zwölfte Hydrat zeigt eine mit der Temperatur steigende Löslichkeit, das neunte, achte, fünfte und vierte Hydrat, sowie das anhydrische Salz dagegen mit steigender Temperatur eine abnehmende Löslichkeit.

Auch bei sehr vielen andern Sulfaten und deren Hydraten[3]) findet sich eine retrograde Lösungskurve. Beim Na_2SO_4 scheint die Löslichkeit, nachdem sie durch ein Minimum gegangen ist, bei höhern Temperaturen wieder zuzunehmen[4]). Lieben und seine Schüler[5]), sowie Lumsden[6]) und Walker[7]) haben dasselbe vielfach bei *Ca*- und *Ba*-Salzen der Fettsäuren konstatiert, speziell bei Hydraten derselben. In allen diesen Beispielen ist meistens die Löslichkeit so gering, dass niemals der Schmelzpunkt des Hydrats oder Anhydrids erreicht wird.

Bei den genannten fettsauren Salzen kommt auch der Fall vor, dass der retrograde Teil der Lösungskurve bei niedriger Temperatur (also durch ein Löslichkeitsmaximum) in einen normalen Teil übergeht, ebenso wie bei dem Gips der Fall ist. Dagegen ist bis jetzt keine einzige Kurve bekannt, an welcher der anomale Teil zwischen zwei normalen sich befindet, wie in Fig. 12 als die allgemeine Gestalt abgeleitet wurde. Die Vielfaltigkeit der Hydrate scheint fast immer den einen oder andern Teil der Kurve unmöglich zu machen, indem zuvor ein höheres oder niedrigeres Hydrat auftritt.

Die Kurven der anhydrischen Salze sollten sich schliesslich bis zum Schmelzpunkt fortsetzen (wenn nicht zuvor wie bei den fettsauren Salzen Zersetzung eintrat); doch sind in allen angeführten Beispielen

[1]) Die einzige bekannte Ausnahme bietet der Gips, der das höchste Hydrat ist, welches in fester Form bekannt ist. Es sollte daher in seiner Lösung noch ein wasserreicheres Hydrat existieren, dass nicht zur Ausscheidung gelangen kann.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 377 (1904).

[3]) Etard, Ann. Chim. Phys. (7) **2**, 503 (1894). Weiter beim Calciumchromat: Mylius, Wissenschaftl. Abhandlung der Phys. Techn. Reichsanstalt **3**, 459 (1900).

[4]) Tilden und Shenstone, Journ. Chem. Soc. **35**, 345.

[5]) Monatshefte für Chemie **15**, 404 (1894).

[6]) Journ. Chem. Soc. **81**, 350 (1902). [7]) Journ. Chem. Soc. **83**, 173 (1903).

die Löslichkeiten in der Nähe von 100° noch so gering, dass sehr allgemein erwartet werden kann, dass die kritische Temperatur der gesättigten Lösung die kontinuierliche Fortsetzung der Lösungskurve unmöglich machen wird[1]). Es gibt demnach unter den bis jetzt untersuchten Salzen kein einziges, wobei in binären Gemischen mit Wasser eine Salzkurve mit retrogradem, mittlern Teile in ihrer ganzen Ausdehnung zutage tritt. Die gesamten Verhältnisse lassen sich jedoch ungezwungen mittels der entwickelten Gesichtspunkte qualitativ erklären. Auch die bedeutende Löslichkeit vieler Hydrate oben genannter Sulfate bei niedriger Temperatur ist nur durch die Annahme beträchtlicher Mengen dieser oder anderer Hydrate in der Lösung zu erklären, weil die eigene Löslichkeit ihrer Anhydride bei 100° sehr gering und daher bei 15° praktisch Null sein wird. Zum Teil wäre die Erscheinung vielleicht auf die Bildung hydratisierter Ionen zurückzuführen. Welchen Einfluss die Ionisation im allgemeinen hat, wird im Abschnitt B. besprochen werden (S. 499).

Es gibt noch einen Punkt, der besondere Besprechung erheischt. Bis vor kurzem hatte man stets gefunden, dass das Stabilitätsgebiet der wasserärmern Hydrate neben ihren gesättigten Lösungen stets bei höhern Temperaturen lag als das der wasserreichern. Nun fand Koppel zuerst beim Cerosulfat die umgekehrte Reihenfolge bei den Hydraten mit 9 und 8, und wahrscheinlich auch bei denjenigen mit 5 und 4 Mol. Wasser. Wenn man neben Wasser und Salz auch in der Lösung nur zwei Hydrate annimmt, so hat man bereits ein quaternäres System. Wie sich ein solches als pseudo-binäres zeigen kann, muss noch ausgearbeitet werden, doch lässt sich nach der jetzigen Betrachtungsweise bereits die Möglichkeit einer Umkehr in der Reihenfolge der Ausscheidung der Hydrate deuten, wenn man nur bedenkt, dass die beiden Hydrate in ihrer Dissociation bei bestimmter Temperatur und in der Veränderung derselben bei wechselnder Temperatur vielerlei Abänderung werden aufweisen können.

Bei den Eiskurven der Salzlösungen hat man bis jetzt keinen retrograden Teil angetroffen. Vermutlich liegt das daran, dass die Eiskurven meistens nur eine ganz geringe Ausdehnung haben (sie gehen nur selten weiter als — 50°), und zweitens, dass in diesem Temperaturintervall die Änderung des Hydratisierungszustandes der Salze nicht bedeutend genug ist. In der letzten Zeit ist auch von anderer Seite aufs neue[2]) zur Erklärung der bei den meisten Salzlösungen mit zunehmender Konzentra-

[1]) Über die Art der Fortsetzung der Lösungskurve bis zum Schmelzpunkt in dergleichen Fällen siehe Bakh. Roozeboom, Heterog. Gleichgewichte, 2. Heft, S. 382.

[2]) Der erste Versuch stammt von de Coppet, Ann. Chim. Phys. (4) **23**, 377 (1871). Siehe auch Journ. Phys. Chem. **8**, 531 (1904).

tion stark anwachsenden molekularen Gefrierpunktserniedrigung Hydratbildung herangezogen, speziell von Jones[1]) und seinen Mitarbeitern. Wiewohl wir diesem Grundgedanken beistimmen, muss ihre Berechnungsweise der Quantität des vom Salze gebundenen Wassers als völlig verfehlt bezeichnet werden, weil sie für den normalen Verlauf der Gefrierpunktskurve eine gerade Linie annehmen[2]), und weil sie nach Abzug des Einflusses der mit der Konzentration sich ändernden Ionisierung die weitere Abweichung der Gefrierpunktserniedrigung vom theoretischen Betrag gänzlich auf Rechnung von Hydratbildung schieben[3]).

Zum Schluss eine historische Bemerkung. Abwechselnd hat man zur Erklärung der sehr verwickelten Lösungserscheinungen der Salze Hauptgewicht gelegt entweder auf die Natur der festen Bestandteile, in bezug auf welche die Lösung gesättigt war, oder auf den Zustand dieser Lösungen und ihre Änderungen[4]). Nachdem die Phasenlehre die Bedeutung der festen Phasen völlig aufgeklärt hatte, wurde eine Zeitlang die Annahme von Hydraten in Lösung durch die sich Bahn brechende Ionisationslehre in den Hintergrund gedrängt. In der entwickelten Betrachtungsweise haben wir versucht zu zeigen, wie man mit Annahme von Hydraten in der Lösung, deren Betrag sich bei wechselnder Konzentration und Temperatur kontinuierlich ändert, imstande ist, eine Erklärung zu finden für die bisweilen komplizierte Gestalt der Löslichkeitskurven der verschiedenen festen Phasen und für die Verknüpfungsweisen derselben. Der Zukunft ist noch überlassen, Wege zu finden zur Feststellung der Beträge der vorhandenen Teilchen und zur Berechnung des quantitativen Verlaufs der Lösungskurven.

3. Die Dissociation der flüssigen Verbindung entwickelt Wärme.

a. Gestalt der Dissociationsfläche. Dieselbe braucht jetzt nur sehr kurz angedeutet zu werden. Wenn die flüssige Verbindung sich unter Wärmeabsorption bildet, so wird sie bei hohen Temperaturen vorherrschen, bei niedrigen fast völlig zersetzt sein. In Fig. 9 hat man daher nur die Reihenfolge der Isothermen umzukehren, also 9 für sehr hohe, 1 für sehr niedrige Temperaturen gelten zu lassen. Die Ände-

[1]) Übersicht bei Jones und Getman, Diese Zeitschr. **49**, 385 (1904).

[2]) Über den allgemeinen Verlauf derselben bei nicht-verdünnten Lösungen siehe Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, 2. Heft, S. 273, speziell für Eiskurven S. 284.

[3]) Über die vielerlei andern Ursachen der Abweichung von der idealen Gestalt siehe daselbst S. 287—313.

[4]) Siehe eine Übersicht der Meinungen: Rec. Trav. Chim. **8**, 31 (1889).

rung der Dissociation der geschmolzenen Verbindung mit der Temperatur lässt sich dann ebenso durch die Fig. 10 angeben, wenn dieselbe 180° um die Ordinatenachse gedreht wird. Sie wird in der Raumfigur 20 dargestellt durch die Kurve OO' und dient daselbst, um die Lage der Dissociationsfläche auszudrücken, welche aus einer Reihe Dissociationsisothermen, wie in Fig. 9, aufgebaut werden kann.

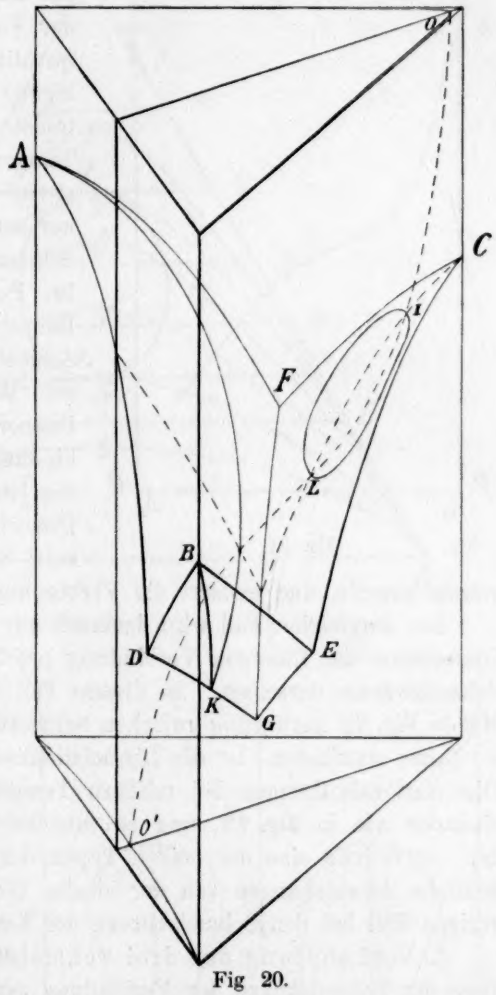


Fig 20.

b. Schmelzkurven für die Komponenten. Die Dissociationsfläche schneidet immer die Schmelzflächen der beiden Komponenten. Wenn dies in dem Temperaturgebiete stattfindet, wo die starke Änderung der Dissociation auftritt, so entsteht dadurch wieder eine Schmelzkurve der Komponente mit von der idealen Gestalt deutlich abweichender Form, die am leichtesten auf ähnliche Weise abgeleitet wird, wie in Figur 12 für den vorigen Fall geschehen ist.

Man wird dann finden, dass dieselbe die Gestalt bekommen kann wie in Fig. 21. Es besteht daher wohl in der Mitte ein flacher Teil, aber niemals ein retrograder, und die Kurve würde sich schliesslich asymptotisch der gegenüberstehenden Achse nähern.

c. Schmelzkurve der Verbindung. Bei der Verbindung tritt jetzt im Gegenteil zum vorigen Fall die Möglichkeit einer stark abweichenden Gestalt der Schmelzkurve auf, die in Fig. 22 mittels einer Reihe Dissociationsisothermen und Schmelzisothermen abgeleitet ist. Es

resultiert daraus die Möglichkeit einer geschlossenen Kurve mit einem obern Schmelzpunkt I und einem untern L. Im ersten Punkte geht die Verbindung unter Wärmeabsorption in Flüssigkeit über. Die Umwandlungswärme besteht daselbst aus der eigentlichen Schmelzwärme der Verbindung und der Wärmequantität, welche sich bei der Zerlegung eines Teiles der Verbindung bildet. Da dieser Teil bei höhern Temperaturen gering ist, wird das zweite Wärmequantum wohl kleiner sein wie das erste, somit die Schmelzung Wärme absorbieren. Im Punkte L ist es umgekehrt. Bei dieser Temperatur soll die Schmelzung der Verbindung weniger Wärme absorbieren als die Dissociation der geschmolzenen Verbindung bis zum Gleichgewicht, das jetzt sehr nahe an der totalen Dissociation liegt, Wärme entwikkelt; daher ist die totale Schmelzwärme negativ, und erstarrt die Verbindung bei Temperaturerhöhung.

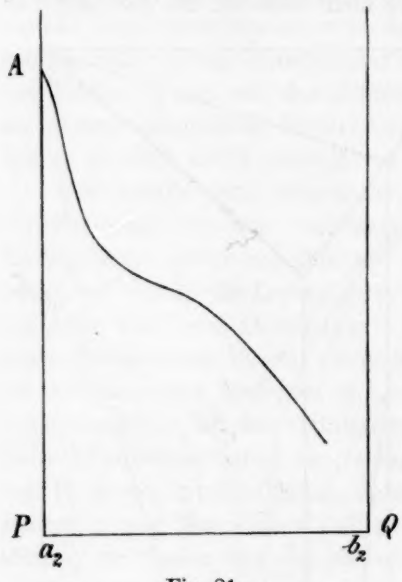


Fig. 21.

Ein dergleicher Fall wird demnach nur auftreten können, wenn die Dissociation der flüssigen Verbindung pro Molekel grösser ist, wie die Schmelzwärme derselben. In diesem Fall wird also noch ein zweites Mal in Fig. 22 Berührung zwischen Schmelzisotherme und Dissociationsisotherme stattfinden. Ist die Dissociationswärme geringer, so gehen die Dissociationsisothermen bei mittlern Temperaturen weniger stark auseinander wie in Fig. 22, und es entsteht dann für die Schmelzkurve der Verbindung eine der beiden Typen der Fig. 23, welche beiderseits ähnliche Abweichungen von der idealen Gestalt zeigen, wie wir es im vorigen Fall bei den Schmelzkurven der Komponenten abgeleitet haben.

d. Verknüpfung der drei Schmelzkurven. Ob die anomalen Teile der Schmelzkurve der Verbindung zum Vorschein treten werden, hängt wieder von der relativen Lage der drei Schmelzflächen und der Dissociationsfläche ab. Als besondere Lagerung der genannten Kurven können die Figg. 24 und 25 dienen. In der ersten derselben tritt ein Teil der Schmelzkurve der Komponente A an beiden Seiten der Kurve der Verbindung hervor, in der zweiten tritt ein isoliertes Existenzgebiet

der Verbindung und daneben ein Zusammentreffen der Komponentenkurven in einem eutektischen Punkte auf. Fig. 25 würde aus Fig. 24

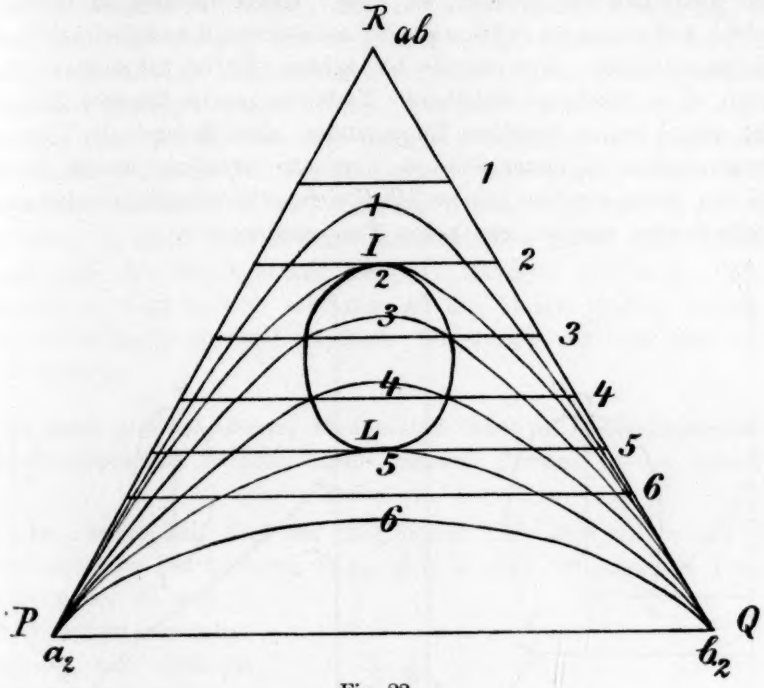


Fig. 22.

resultieren, wenn man den Stand der Dissociationsfläche erhöhte. Geht man damit noch weiter, so konnte das isolierte Gebiet der Verbindung ganz verschwinden, und dieselbe niemals zur Ausscheidung kommen.

e. Beispiele. Die abweichende Gestalt, welche bis jetzt an Kurven von Salzhydraten beobachtet wurde (siehe Seite 477), kann nach der vorhergehenden Betrachtung sowohl durch die Anwesenheit eines exothermen höhern

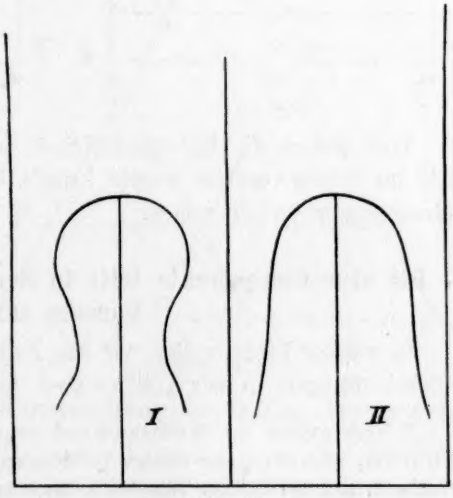


Fig. 23.

Hydrats in der Lösung, als durch die Annahme der Endothermität des betreffenden Hydrats in der Lösung erklärt werden. Es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, an irgend einem Beispiel zu beweisen, welche Auffassung die richtige ist. Schmelzkurven, die zweierlei Schmelzpunkte aufweisen, sind niemals beobachtet. Es ist daher eine offene Frage, ob es überhaupt endotherme Verbindungen im flüssigen Zustande gibt, zumal bei so niedrigen Temperaturen, dass dadurch die Lage der Erstarrungskurven dieser flüssigen Gemische beeinflusst werden konnte. Bei den Gasen kommen bekanntlich Gleichgewichtszustände endothermer Verbindungen nur bei sehr hohen Temperaturen vor.

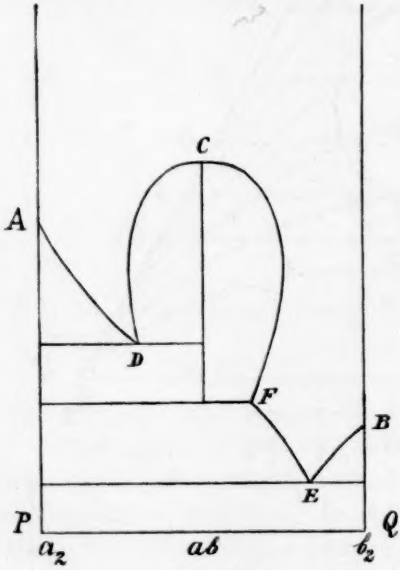


Fig. 24.

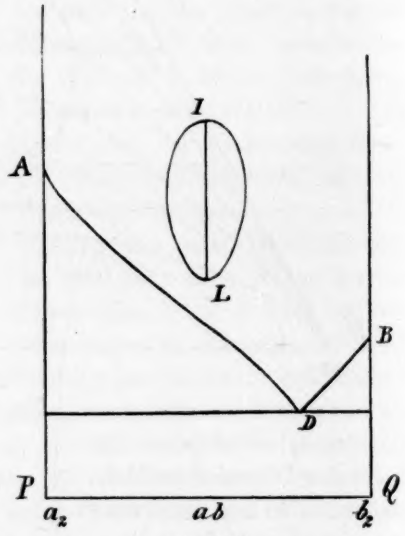


Fig. 25.

Weil jedoch die Existenzfähigkeit derselben im flüssigen Zustande nicht im voraus verneint werden kann[1]), haben wir diesen Fall in unsere Betrachtungen aufgenommen.

B. Die eine Komponente tritt in der Lösung in zwei isomeren Formen auf.

In zweiter Linie wollen wir den Fall betrachten, dass von den drei Molekelgattungen in der Lösung zwei ineinander transformierbar sind.

[1]) Nach Angabe von Weinland und Schmid, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1. 1080 (1905), wäre $SbCl_4$ eine flüssige Verbindung, die, aus flüssigem $SbCl_3$ und $SbCl_5$ entstehend, sich bei höherer Temperatur vermehrt. Die Wärmeabsorption ist jedoch nicht konstatiert.

Wir benennen diese Zustände mit α und β; sie müssen deshalb im Verhältnis der Isomerie oder Polymerie zueinander stehen. Der dritte Stoff wird vorausgesetzt mit keinem der beiden andern eine Verbindung eingehen, sie fungiert daher nur als Lösungsmittel, welches wir mit L andeuten wollen. Die Erscheinungen bei den Gleichgewichten zwischen festen und flüssigen Phasen werden auch jetzt von der Geschwindigkeit abhängig sein, mit der eine Umwandlung zwischen α und β stattfindet. Ist dieselbe praktisch Null bei denjenigen Temperaturen, bei denen die Erstarrung stattfindet, so wird sich das System völlig wie ein ternäres verhalten; ist diese Umwandlungsgeschwindigkeit grösser wie diejenige, womit sich das Gleichgewicht zwischen flüssigen und festen Phasen einstellt, so wird es sich scheinbar als ein binäres System verhalten. Dazwischen liegen allerlei Übergänge. Wir werden nur zwei Fälle näher betrachten[1]).

I. Es stellt sich bei höherer Temperatur, nicht im Erstarrungsgebiete, ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen in der flüssigen Phase ein.

In diesem Fall liegt die Möglichkeit vor, dass die innere Zusammensetzung der flüssigen Phase sich je nach der Lage der Temperatur, wobei sie sich in Gleichgewicht gestellt hat, wechselt, und dass das Verhältnis $\alpha:\beta$ unbekannt ist, weil die Mittel fehlen, den Gehalt an α und β nebeneinander zu bestimmen.

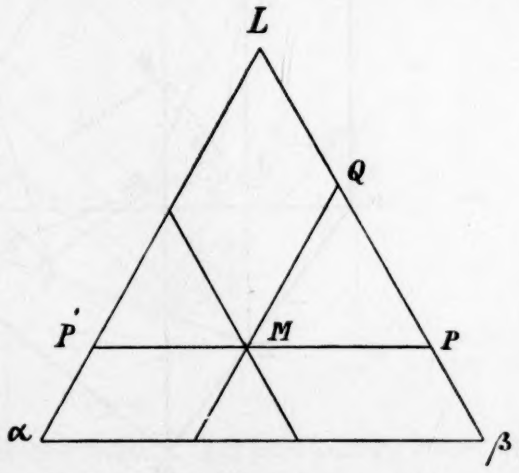


Fig. 26.

Um den Einfluss einer Änderung in der innern Zusammensetzung der Lösung auf die Erstarrung übersehen zu können, ist es daher nötig, zuerst die Erstarrungsfigur des ternären Systems binär darzustellen, indem man die Zusammensetzung der Lösung nur in $\alpha+\beta$ und L ausdrückt.

[1]) Die folgenden Betrachtungen decken sich nur teilweise mit den von Bancroft (Journ. Phys. Chem. **2**, 245) gegebenen.

Sei M in Fig. 26 die innere Zusammensetzung einer Lösung, so verhalten sich darin $\alpha:\beta:L$ wie $QP:LQ:P\beta$. Daher ist:

$$\frac{\alpha+\beta}{L}=\frac{LP}{P\beta}=\frac{LP'}{P'\alpha}.$$

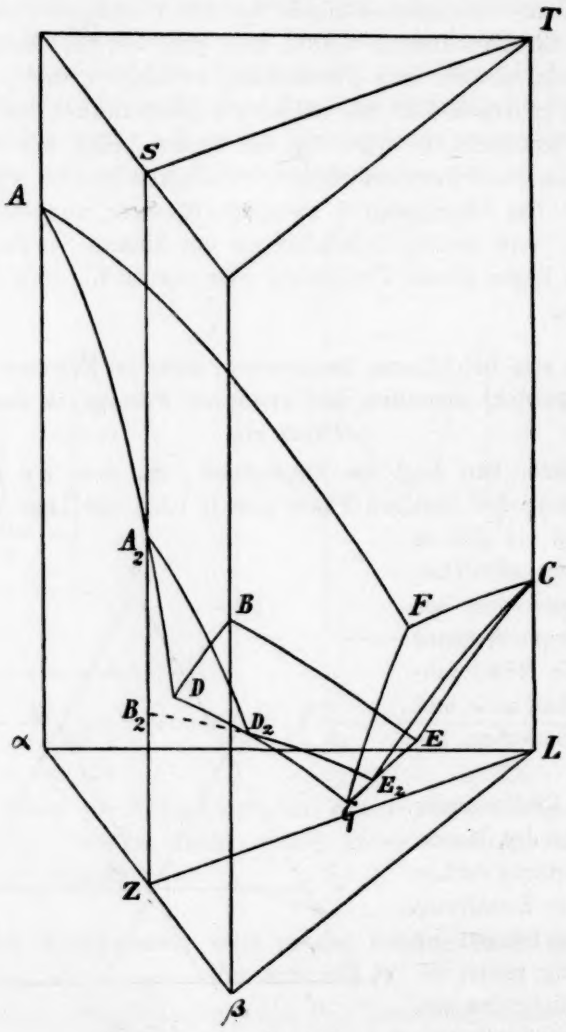


Fig. 27.

Die Punkte P oder P', welche die Bruttozusammensetzung der Lösung angeben, werden daher einfach gefunden, wenn man durch M die Gerade $P'MP$ parallel an $\alpha\beta$ legt. Auf diese Weise kann entweder auf $L\beta$ oder $L\alpha$ die Bruttozusammensetzung jeder Lösung angegeben werden.

Auf ähnliche Weise handelnd, kann jetzt die räumliche Darstellung der Erstarrung des ternären Systems in eine flache umgewandelt werden. In der räumlichen Fig. 27 ist für α ein höherer Schmelzpunkt A angenommen wie für β, und für das Lösungsmittel L den niedrigsten C. Meistens werden dann die eutektischen Punkte die Anordnung D, F, E zeigen.

Durch die beschriebene Übertragung resultiert daraus die ebene Fig. 28, worin wieder die drei Schmelzflächen $ADGF$, $BDGE$ und

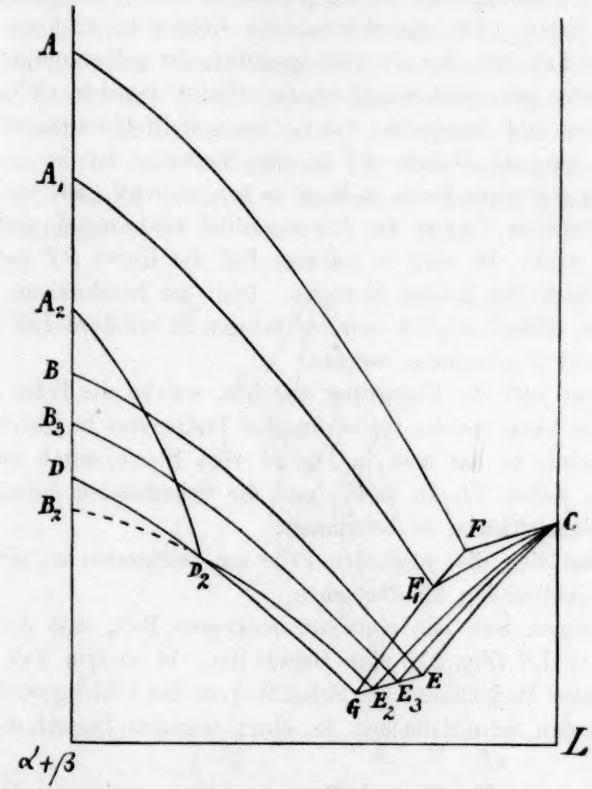


Fig. 28.

$CEGF$ einander teilweise überdecken[1]). Auf ganz analoge Weise, wie das im Abschnitt A. getan ist, kann man auch jetzt in der ebenen

[1]) Wären alle Lösungen der Fläche $CFGE$ ideale Lösungen, und hätten die beiden isomeren Formen α und β dasselbe Molekulargewicht, so würden die Kurven CF, CE, FG, EG zu einer Kurve zusammenfallen. Dieser Fall ist jedoch wohl niemals verwirklicht.

Figur den Erstarrungsgang für eine Lösung von jeglicher innern Zusammensetzung ableiten.

Betrachten wir jetzt die Sachlage, wenn sich bei höherer Temperatur ein Gleichgewicht eingestellt hat. Ein dergleiches Gleichgewicht ist in der Fig. 27 durch die Linie TS angegeben. S ist dann der Punkt, der das Verhältnis $\alpha:\beta$ in der Schmelze darstellt. Wäre nun L wirklich ein indifferentes Lösungsmittel, so würde sich dieses Verhältnis bei Verdünnung der Schmelze mit demselben nicht ändern, demnach ST eine Gerade sein, wenn nämlich α und β die gleiche Molekulargrösse haben. Bei optisch-isomeren Körpern[1]) wird das voraussichtlich der Fall sein für alle Lösungsmittel, die selber optisch-inaktiv sind. Bei den stereoisomeren Körpern scheint dagegen vielfach Verschiebung des Gleichgewichts durch Lösungsmittel stattzufinden. Es ändert sich dann die Gerade ST in eine Kurve[2]). Ist die eine Modifikation eine polymere Form, z. B. $\beta = n\alpha$, so wird ganz sicher Verschiebung eintreten, indem das Lösungsmittel verdünnend und depolymerisierend wirkt. Es wird in solchem Fall die Kurve ST sich von S stets mehr nach der α-Seite bewegen. (Soll die beschriebene Darstellung in einer Ebene möglich sein, so müssen in solchem Fall als Einheiten $n\alpha$ und β genommen werden.)

Will man jetzt die Erstarrung angeben, welche die Reihe der Lösungen zeigen kann, welche bei bestimmter Temperatur in Gleichgewicht gekommen sind, so hat man in Fig. 27 eine Ebene durch die Kurve TS und die Achse TL zu legen, und die Schnittlinien derselben mit den drei Schmelzflächen zu bestimmen.

Es lassen sich die möglichen Fälle am leichtesten an einer horizontalen Projektion Fig. 29 übersehen.

Wir nehmen nun den einfachst denkbaren Fall, dass die Gleichgewichtskurve TS (Fig. 27) eine Gerade ist. In diesem Fall werden die horizontalen Projektionen der Schnittkurven der Gleichgewichtsfläche $STLZ$ mit den Schmelzflächen in einer Geraden liegen, die durch C geht.

Es sind in der Fig. 29 drei Lagen derselben gezeichnet: CA_1, CA_2, CA_3, woraus hervorgeht, dass je nachdem die Lage der Schnittfläche stark an der A-Seite, der B-Seite oder mehr in der Mitte gelegen ist, dieselbe die Schmelzflächen von α und Lösungsmittel, von β und Lösungsmittel, oder von α, β und Lösungsmittel schneidet[3]).

[1]) Hier ist dann zu gleicher Zeit $\alpha:\beta = 1$.

[2]) Es hat auch Bancroft (loc. cit.) hierauf hingewiesen.

[3]) Die Anordnung β, α, L kommt sofort zur Sprache.

In Fig. 27 ist der letzte Fall gezeichnet, in Fig. 28 alle drei. Man bekommt demnach als Anfangserstarrungspunkte im ersten Fall die Kurven A_1F_1 und CF_1; im zweiten B_3E_3 und CE_3; im dritten A_2D_2, D_2E_2 und E_2C.

Die Kurven, die in C enden, sind zu gleicher Zeit Kristallisationsbahnen. Für die Punkte, die auf den andern Kurven gelegen sind, gehen diese Bahnen durch den betreffenden Punkt und die Punkte A oder B. Die Abscheidung der zweiten festen Phase findet auf einer der eutektischen Kurven statt, welche bis zu G durchlaufen werden, wo die dritte feste Phase auftritt, und völlige Erstarrung stattfindet. Dieses alles ist leicht verständlich durch Vergleich mit dem sub A. II. Gesagten. Die Punkte F_1, E_2 und E_3 sind demnach keine echten eutektischen Punkte. Ebensowenig ist D_2 ein echter Umwandlungspunkt, weil in einem Gemisch, das oberhalb D_2 neben Lösung festes α enthält, letzteres sich bei D_2 nicht in β umwandelt, sondern β neben α abzuscheiden anfängt.

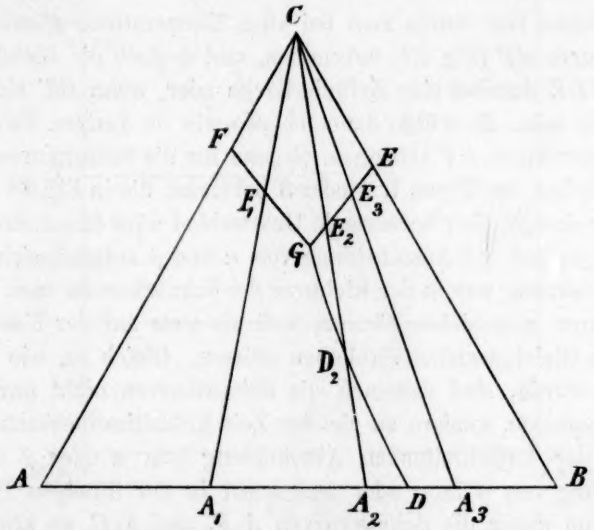


Fig. 29.

Wäre es möglich, durch genügend starke Temperaturänderung in den geschmolzenen Gemischen von α und β alle Verhältnisse zwischen α und β darzustellen, und diese Verhältnisse auch in den Lösungen unverändert bei rascher Abkühlung zu behalten, so wäre die ganze Reihe Schnitte, wovon die drei angedeuteten Beispiele sind, an ein und demselben Stoffe mit einem Lösungsmittel zu realisieren, und nach Umständen entweder die α- oder die β-Form als erste Kristallisation aus

der Lösung zu bekommen. Alle diese Schnitte zusammen würden dann die Raumfigur 27 ausbilden.

Am besten wäre ein solcher Fall noch denkbar, wenn die eine Form eine polymere ist; bei Stereoisomerie scheint meistens die Verschiebung des Gleichgewichts in der Schmelze mit der Temperatur gering zu sein, bei optischer Isomerie bleibt das Gleichgewicht in optisch-indifferenten Lösungsmitteln stets in der Mitte. Da in diesem Fall auch die Erstarrungsfigur ganz symmetrisch in bezug auf α und β ist, so geht dann die Gleichgewichtsebene stets durch DG (Fig. 27), und wird sich die ganze Erstarrungsfigur zu dieser Kurve und einer Kurve CG beschränken. Es findet hier also stets gleichzeitige Ausscheidung der beiden aktiven Formen zu gleicher Menge statt[1]).

II. Es stellt sich im ganzen Erstarrungsgebiet ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Formen in der flüssigen Phase ein.

1. Die isomere Umwandlung geschieht ohne Wärmetönung.

In diesem Fall würde man bei allen Temperaturen dieselbe Gleichgewichtskurve ST (Fig. 27) bekommen, und deshalb die Gleichgewichtsfläche $STLZ$ daselbst eine Zylinderfläche oder, wenn ST eine Gerade, eine Ebene sein. Es würde dann, ebenso wie im vorigen Fall, nur von der Lage der Kurve ST abhängen, ob man für die Schnittkurven mit den Lösungsflächen den Typus 1, 2 oder 3 bekommt, die in Fig. 28 angegeben sind. Der einzige, aber bedeutende Unterschied wäre dieser, dass jetzt die Lösungen, sobald die Ausscheidung von α und β anfängt, sich mit ihrer Zusammensetzung nur in der Richtung der Schnittkurven nach niedrigern Temperaturen verschieben können, weil sie stets auf der Fläche $STLZ$ des innern Gleichgewichts verbleiben müssen. Gleich so, wie das S. 461 abgeleitet wurde, sind demnach die Schnittkurven nicht nur Anfangserstarrungspunkte, sondern zu gleicher Zeit Kristallisationsbahnen; indem sich bei der fortschreitenden Abscheidung von α oder β die nötige Umwandlung von β in α oder umgekehrt in der flüssigen Phase vollzieht[2]). Sind daher die Schnittkurven A_1F_1 und F_1C, so kristallisieren nur α und Lösungsmittel; sind dieselben B_3E_3 und E_3C, so kristallisieren nur β und Lösungsmittel. Im ersten Fall soll auch im binären System $\alpha + \beta$ die Gleichgewichtslinie SZ (Fig. 27) die Schmelzkurve für α, im zweiten diejenige für β schneiden, also α oder β die neben

[1]) Es bleibt hier der Fall ausser Betrachtung, dass eine racemische Verbindung besteht.

[2]) Diesen Punkt hat Bancroft ausführlicher (loc cit.) beleuchtet.

der Schmelze einzig beständige Form sein. Die Punkte F_1 und E_3 sind jetzt wahre eutektische Punkte.

Der dritte Typus, wobei die Schmelzkurven A_2D_2, D_2E_2 und E_2C erhalten werden, verdient etwas breitere Besprechung. Es ist angenommen, dass neben der Schmelze die α-Form die beständige ist. Sie bleibt es in Lösungen, die nur wenig Lösungsmittel enthalten, Kurve A_2D_2. Bei Temperaturerniedrigung durchläuft eine Lösung diese Kurve bis zum Punkte D_2, daselbst soll sie auf die Kurve D_2E_2 übergehen.

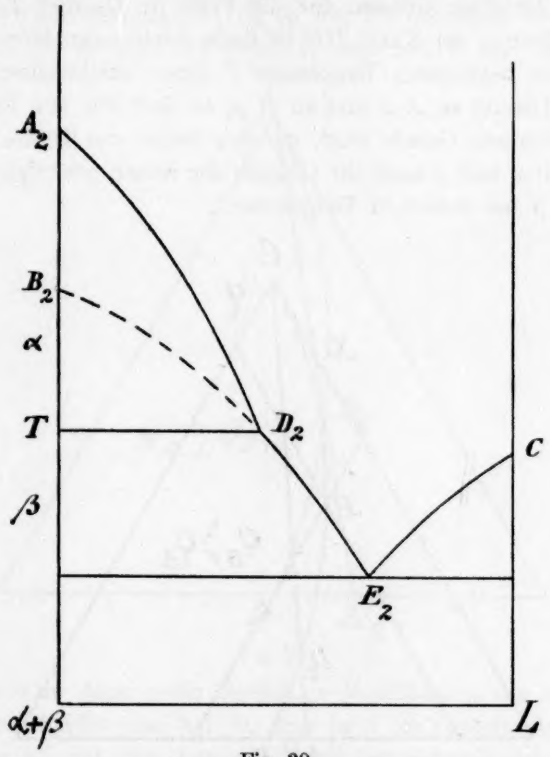


Fig. 30.

Da diese nur solche Lösungen darstellt, die mit β im Gleichgewicht stehen, soll also in D_2 das abgeschiedene α ganz in β umgewandelt werden. D_2 ist also jetzt ein wahrer Umwandlungspunkt. Die Erstarrungsfigur, wenn man nur die Bruttozusammensetzung ausdrückt, ist in Fig. 30 gegeben. Dieselbe zwingt uns anzunehmen, dass bei der Temperatur T, die dem Punkte D_2 entspricht, auch eine Umwandlung zwischen α und β stattfinden muss; also ohne Gegenwart des Lösungsmittels[1])

[1]) Die Umwandlung von β in α muss dann mit Wärmeabsorption verknüpft

Bancroft war bereits zu derselben Meinung gekommen und hat unter den Stereoisomeren ein Beispiel in der Benzilorthocarbonsäure zu finden geglaubt. Die Sachlage scheint jedoch nicht genau festgestellt zu sein.

Die Möglichkeit der Existenz eines Umwandlungspunktes zweier Isomeren lässt sich an der Hand der Fig. 27 besprechen, wenn wir die Gestalt der eutektischen Kurve DG genauer betrachten. Dieselbe ist für den Fall idealer Lösungen nur bedingt durch die Werte der Schmelzwärme und Schmelztemperatur der Form α: Q_A und T_A und die Werte derselben Grössen für die Form β: Q_B und T_B; die horizontale Projektion der Kurve DG ist darin leicht auszudrücken. Nennen wir bei einer bestimmten Temperatur T dieser eutektischen Kurve den Gehalt der Lösung an A x und an B y, so sind (für den Fall, dass die Lösungsisothermen Gerade sind, die den Seiten des Dreiecks [Fig. 31] parallel sind) x und y auch die Gehalte der reinen gesättigten Lösungen von α und β bei derselben Temperatur.

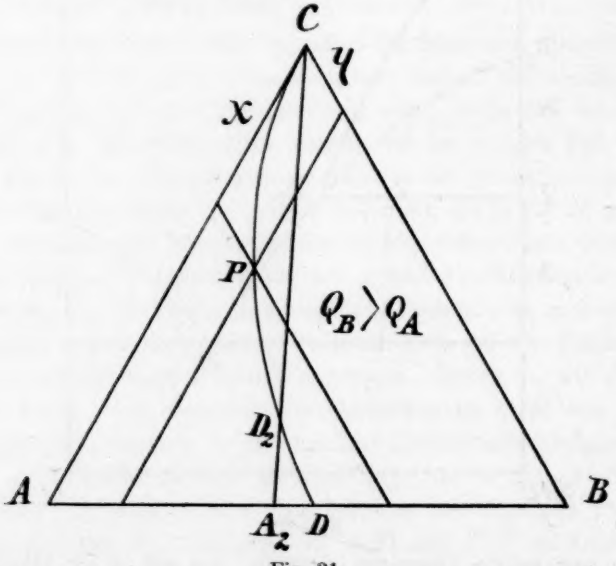


Fig. 31.

Bei idealer Gestalt der Lösungskurven gelten dann die Formeln[1]):

$$T = \frac{T_A}{1 - \frac{2T_A}{Q_A} lx} = \frac{T_B}{1 - \frac{2T_B}{Q_B} ly}.$$

sein. Wenn die Umwandlung im flüssigen Zustande keine Wärme absorbiert, ist dazu nötig, dass die Schmelzwärme von β grösser als diejenige von α sei.

[1]) Für die Ableitung derselben siehe Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Heft 2, S. 276.

Hieraus[1]) lässt sich für die Gleichung der Projektion der eutektischen Kurve CD ableiten:

$$y = Cx^{\frac{Q_B}{Q_A}}, \quad \text{worin:} \quad C = e^{\frac{Q_B(T_A - T_B)}{2\,T_A\,T_B}},$$

und daraus folgt wieder, dass die Kurve DC konvex zur Seite AC ist und dieselbe bei C berührt, wenn $Q_B > Q_A$, Fig. 31, während die Krümmung die umgekehrte ist, wenn $Q_A > Q_B$, Fig. 32.

Ist nun, wie vorausgesetzt, die Gleichgewichtskurve eine Gerade CA_2, so wird ein Schnittpunkt D_2 in Fig. 31 eintreten, wenn A_2 zwischen A und D, in Fig. 32, wenn A_2 zwischen D und B liegt. Im

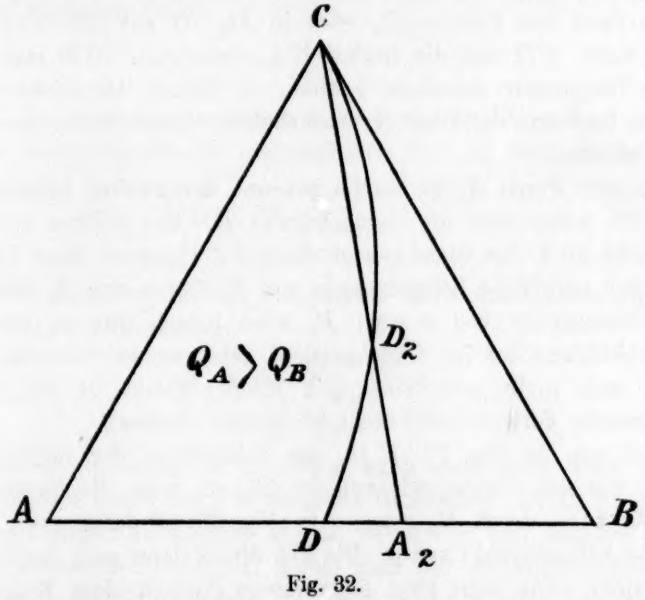


Fig. 32.

erstern Fall wäre dann α die beständige Modifikation, die sich aus der Schmelze ausscheidet und bei D_2 sich in β umwandelt, was in Übereinstimmung ist mit dem grössern Wert der Schmelzwärme für β als für α (Seite 491); in Fig. 32 sind alle Verhältnisse die umgekehrten. Fig. 31 stimmt demnach mit Fig. 27—30 überein[2]).

[1]) Wir verdanken diese Ableitung Herrn van Laar.

[2]) Sind die Schmelzwärmen Q_A und Q_B gleich, so wird die Gleichung der Projektion der eutektischen Kurve DC $y = Cx$, also eine Gerade. Dieser Fall liegt wohl nur bei den optisch-isomeren Körpern vor, wo dann überdies CD senkrecht zu AB steht und auch mit der Gleichgewichtsgeraden zusammenfällt, worauf oben bereits hingewiesen wurde. Hier ist demnach ein Schnittpunkt und danach auch ein Umwandlungspunkt unmöglich.

Es besteht daher nur dann ein Umwandlungspunkt, wenn die beständige Form, welche aus der Schmelze sich ausscheidet, die kleinste Schmelzwärme hat.

Man sieht in Fig. 31, dass der Punkt D_2 sich über die Kurve DC nach C und also nach niedrigern Temperaturen verschiebt, je mehr A_2 sich von D entfernt, d. h., nach Fig. 27, je mehr sich der natürliche Schmelzpunkt A_2 der α-Form vom eutektischen Punkte D entfernt. Ob man bei sehr niedriger Lage des Umwandlungspunktes D_2 denselben noch neben Lösung erreichen kann, wird von der Lage des Schmelzpunktes des Lösungsmittels C abhängen; je niedriger derselbe, je weiter der stabile Teil der Kurve DC sich fortsetzen lässt[1]).

Die Lage des Punktes D_2 wäre in Fig. 31 aus den Gleichungen für die Kurve CD und die Gerade CA_2 abzuleiten. Will man jedoch nur die Temperatur desselben kennen, so gelingt das leichter, wenn wir seine Lage aus der Lage der natürlichen Schmelzpunkte der beiden Formen ableiten.

Der erste Punkt A_2 ist bereits bekannt, den zweiten bekommt man in Fig. 27, wenn man die Schmelzkurve BD der β-Form verlängert, bis dieselbe auch der Gleichgewichtslinie SZ begegnet, dann ist offenbar B_2 der natürliche Schmelzpunkt von β, ebenso wie A_2 der natürliche Schmelzpunkt von α war; B_2 wäre jedoch nur zu realisieren durch Abkühlung der ins Gleichgewicht gekommenen Schmelze, wenn festes α sich nicht ausscheidet (ein solcher Punkt ist bis jetzt bei stereoisomeren Formen noch nicht beobachtet worden).

Weil nun in Fig. 27 E_2D_2 die Schnittlinie der Schmelzfläche $BDGE$ mit der Gleichgewichtsfläche ist, so muss die Verlängerung von E_2D_2 auch durch B_2 gehen. In Fig. 30 ist daher auch B_2 der natürliche Schmelzpunkt von β. Die Fig. 30 ist dann ganz der Schmelzfigur gleich, wenn man zwei enantiotrope Formen einer Komponente mit einer zweiten als Lösungsmittel kombiniert. In solchem Fall ist der Schnittpunkt D_2 aus den beiden Kurven A_2D_2 und $B_2D_2E_2$ zu berechnen, für den Fall, dass dieselben ideale Lösungskurven sind. Man findet dann[2]):

$$T = \frac{Q_A - Q_B}{\frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B}}.$$

[1]) Fiele der Umwandlungspunkt noch unterhalb G, so würde die Umwandlung von α in β nur in den erstarrten Gemischen aus α und C auftreten.

[2]) Siehe Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Heft 2, S. 317 und 441. Die Formel deckt sich ganz mit derjenigen, welche van't Hoff mittels der Dampfdruckkurven für denselben Fall abgeleitet hat.

Die Kurven in Fig. 30 sind dagegen keine idealen Lösungskurven. Man sieht aber leicht in Fig. 26, dass die Löslichkeit von α für jede Temperatur $1+k$ mal grösser geworden ist als die normale, wenn in der Lösung das Gleichgewichtsverhältnis $\frac{\beta}{\alpha} = k$ ist. Ebenso ist die Löslichkeit der β-Form $1+\frac{1}{k}$ mal grösser als die normale. Wenn die Lösungskurve für α allein die ideale Gestalt hat, welche durch die Gleichung:

$$lx = \frac{Q_A}{2T_A}\left(1-\frac{T_A}{T}\right)$$

dargestellt wird, so kann man die Lösungskurve A_2D_2 für α neben β (Fig. 30) darstellen durch:

$$l\frac{X}{1+k} = \frac{Q_A}{2T_A}\left(1-\frac{T_A}{T}\right),$$

wenn X die Gesamtkonzentration an $\alpha+\beta$ darstellt, welche $(1+k)x$ ist. Die Gleichung für die Lösungskurve $B_2D_2E_2$ wird ebenso:

$$l\frac{Y}{1+\frac{1}{k}} = \frac{Q_B}{2T_B}\left(1-\frac{T_B}{T}\right),$$

und daraus resultiert für die Temperatur des Schnittpunkts D_2, wobei $X = Y$ ist, die Gleichung:

$$T = \frac{Q_A - Q_B}{\frac{Q_A}{T_A} - \frac{Q_B}{T_B} + 2lk}.$$

Dieselbe Gleichung ist zweifellos auch abzuleiten, wenn man die Gleichgewichte von α und β in flüssigen Gemischen und als feste Phasen mit Dampf zuerst als binäres System betrachtet und dasselbe dann in ein pseudo-unäres umwandelt, indem man nur diejenigen Dämpfe und Lösungen als stabile betrachtet, in denen α und β unter sich im Gleichgewicht sind.

2. Die isomere Umwandlung geschieht mit Wärmetönung.

Ausgenommen bei den optischen Antipoden, findet die isomere Umwandlung wohl nie ohne Wärmetönung statt. Wir werden in der folgenden Betrachtung annehmen, dass die Form α unter Wärmeabsorption aus β entsteht, demnach bei höherer Temperatur α, bei niederer β in der Schmelze überwiegt. Ist die eine Form eine polymere, so ist es die β-Form, welche dann wohl stets den höchsten Schmelzpunkt hat. Bei Stereoisomeren scheint meistens das Gleichgewicht sich wenig mit der Temperatur zu verschieben, und daher die Umwandlungswärme klein

zu sein. Ausserdem ist dann unsicher, welche Form den höchsten Schmelzpunkt hat.

Der Unterschied mit dem vorigen Fall geht nun aus der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur hervor. Statt der Geraden SZ in Fig. 27 entsteht jetzt eine Kurve wie SZ (Fig. 33), deren stärkere oder geringere Richtungsänderung durch den Betrag der Umwandlungswärme bedingt wird. Wenn nun das Gleichgewicht in der Nähe der

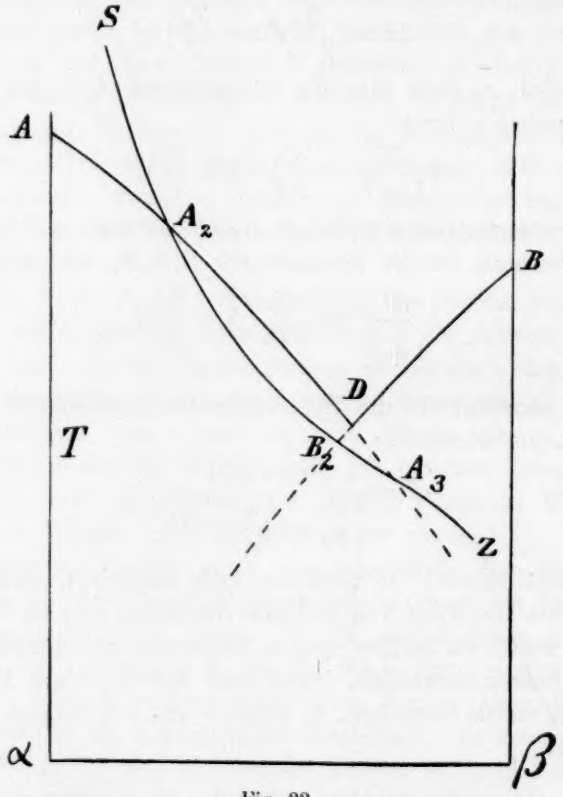


Fig. 33.

Schmelztemperatur von α noch stark an der α-Seite liegt, so wird auch α die stabile Form sein, die sich aus der Schmelze beim natürlichen Schmelzpunkt A_2 absetzt. Nimmt man jetzt ein Lösungsmittel L dazu, so wird sich die Gleichgewichtsisotherme CA_2 (Fig. 34) bei Erniedrigung der Temperatur zuerst wenig, danach stark nach der β-Seite verschieben; und damit auch die Schnittpunkte mit den Lösungsisothermen von α. Daraus geht die Möglichkeit hervor, dass die Lösungskurve die Gestalt A_2PA_3 bekommen würde, d. h., dass die Löslichkeit bei der Temperatur,

welche dem Punkte P entspricht, einen Minimumwert erreicht, um sich bei niedriger Temperatur wieder zu vermehren und bei A_3 einen zweiten Schmelzpunkt zu erreichen. Dieser Punkt würde dann mit A_3 in Fig. 33 übereinstimmen, es wäre ein unterer Schmelzpunkt der α-Form. Damit ein solcher bestehen kann, sollte jetzt die Schmelzwärme der α-Form geringer sein, wie die Umwandlungswärme von α in β bis zum Gleichgewichtsverhältnis des Punktes A_3. Ist nun das Verhältnis $\frac{\beta}{\alpha+\beta}=x$, und q die Umwandlungswärme pro eine Molekel α, so sollte:

$$Q_A < xq$$

sein, also umsomehr: $$Q_A < q.$$

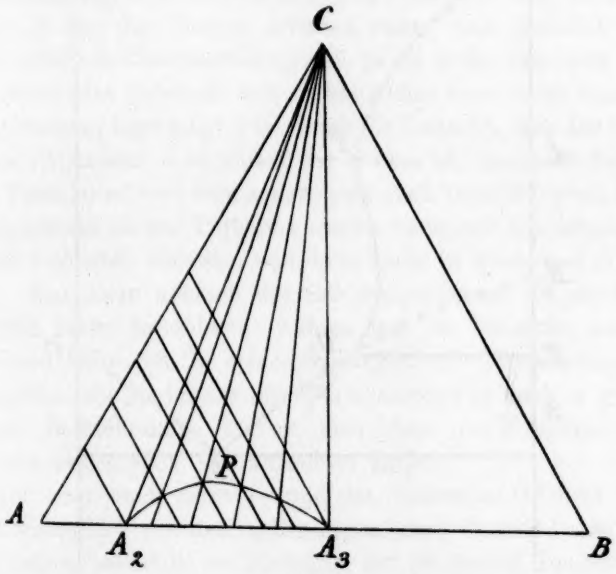


Fig. 34.

Nun ist bei den Stereoisomeren meistens q klein und danach die Möglichkeit des untern Schmelzpunktes der α-Form gering. Hiermit ist aber nicht ausgeschlossen, dass die Kurve A_2P (Fig. 34) einen rückläufigen Teil bekommt, der sich nicht bis zur Achse AB ausdehnt, aber bei weiterer Temperaturerniedrigung zur ursprünglichen Richtung zurückkehrt. Projektiert man dann diese Kurve, z. B. auf die Seite BC, um die Bruttozusammensetzung der Lösung zu bekommen, und trägt man die zugehörigen Temperaturen in vertikaler Richtung auf, so bekommt man eine Lösungskurve für α wie A_2PD_2 (Fig. 35), von welcher weiter angenommen ist, dass sie bei D_2 der Kurve der β-Form begegnet.

Ebenso wäre aus Fig. 34, wenn man eine Reihe Lösungsisothermen für die β-Form darin zeichnet, leicht abzuleiten, dass die Verschiebung der Gleichgewichtsisotherme nach der β-Seite bei Temperaturerniedrigung wohl eine Änderung der Löslichkeit der β-Form bedingt, aber nicht zu einem retrograden Teile in ihrer Lösungskurve Veranlassung geben kann. Ein solcher Teil kann demnach jetzt ebenso wie im sub A. betrachteten Fall nur in der Lösungskurve derjenigen festen Phase auftreten, die in der Lösung unter Wärmeabsorption entsteht.

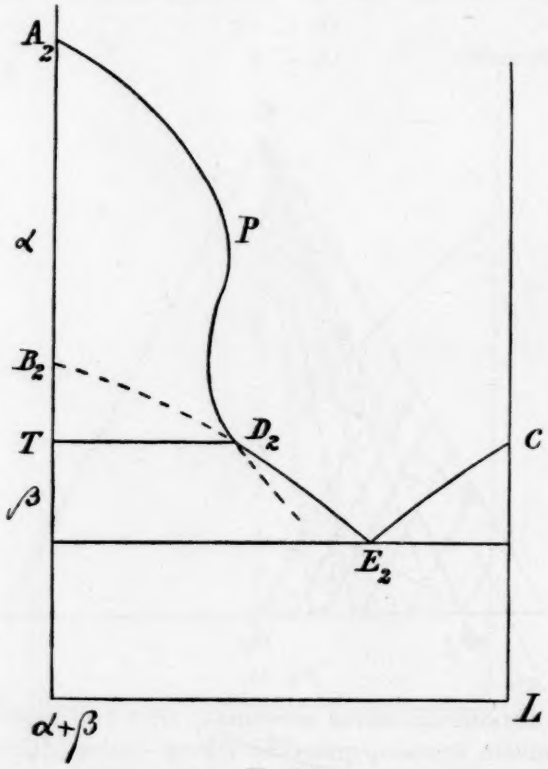


Fig. 35.

Ob ein retrograder Teil in der Lösungskurve der α-Form hervortreten kann, wird jedoch weiter durch die Lage der Umwandlungstemperatur bedingt. Es ist aber nicht möglich, dafür eine einfache Ableitung zu geben, weil nicht mehr die Bedingung gilt, dass die Umwandlungswärme gleich der Differenz der Schmelzwärme von β und α ist, es sei denn, dass man dafür die Schmelzwärmen dieser beiden bei der Umwandlungstemperatur und zu der dabei im Gleichgewicht

stehenden Schmelze substituiert, was eine grosse Komplikation veranlasst.

Es ist aber jedenfalls einzusehen, dass auch jetzt die Lage eines eventuellen Umwandlungspunktes desto höher rücken wird, je rascher das Gleichgewicht in der Schmelze mit Temperaturerniedrigung nach der β-Seite sich verschiebt, denn dadurch wird (siehe Fig. 33) veranlasst, dass wenig unterhalb D bereits der natürliche Schmelzpunkt der β-Form, B_2, erreicht wird. Je höher dieser Punkt (Fig. 35), umso höher wird im allgemeinen auch der Umwandlungspunkt liegen.

Ist β ein Polymeres von α, so wird die Umwandlungswärme im flüssigen Zustande und damit die Verschiebung des Gleichgewichts nach der β-Seite meistens wohl bedeutend genug sein, dass man bei niedriger Temperatur β aus der Lösung erhalten kann, und demnach besteht dann auch wohl ein Umwandlungspunkt, es sei denn, dass auch aus der Schmelze bereits das Polymere sich als beständige feste Phase ausscheidet, was im allgemeinen begünstigt wird durch die Tatsache, dass der Schmelzpunkt eines Polymeren wohl immer der höhere ist. Letzterer Fall findet sich beim Paraldehyd vor; vom andern sind noch keine Beispiele bekannt.

Anschliessend an das Verhalten zweier Isomeren mit Lösungsmittel ist noch das Verhalten der Salze und ihrer Ionen in wässeriger Lösung zu betrachten. Man kann nämlich das Salz einigermassen als ein Polymer seiner beiden Ionen betrachten. Nähme nun die Ionisation sowohl im geschmolzenen Salze wie in seinen Lösungen mit Temperaturerhöhung zu, so geschieht die Ionisation mit Wärmeabsorption, und es ginge aus den vorigen Betrachtungen hervor, dass dann die Lösungskurve des Salzes keinen retrograden Teil aufweisen kann.

Es gibt aber auch Salze — und das unterscheidet diese Depolymerisation wesentlich von den in der organischen Chemie bekannten —, deren Ionisation, jedenfalls in Lösung[1]), mit steigender Temperatur abnimmt. Wenn dies auch in der Schmelze der Fall ist, so wäre die Aufeinanderfolge der Ionisationsisothermen von oben nach unten wie durch die Kurven C_1 bis C_5 angegeben ist (Fig. 36), welche in der Nähe von C alle zusammenfallen. Zeichnen wir nun auch die Schmelzisothermen des anhydrischen Salzes. Um dieselben im idealen Fall als Gerade 1—5 parallel an AC zeichnen zu können, haben wir in C als Komponente $2H_2O$ nehmen müssen, weil dann durch gleiche Stücke auf BC und BA eine gleiche Zahl fremder Teilchen (zwei Ionen oder

[1]) Siehe die neuesten Untersuchungen von Noyes und Coolidge, Diese Zeitschrift **46**, 323 (1903).

$2H_2O$) angedeutet werden, die demnach den Schmelzpunkt des Salzes gleichviel erniedrigen.

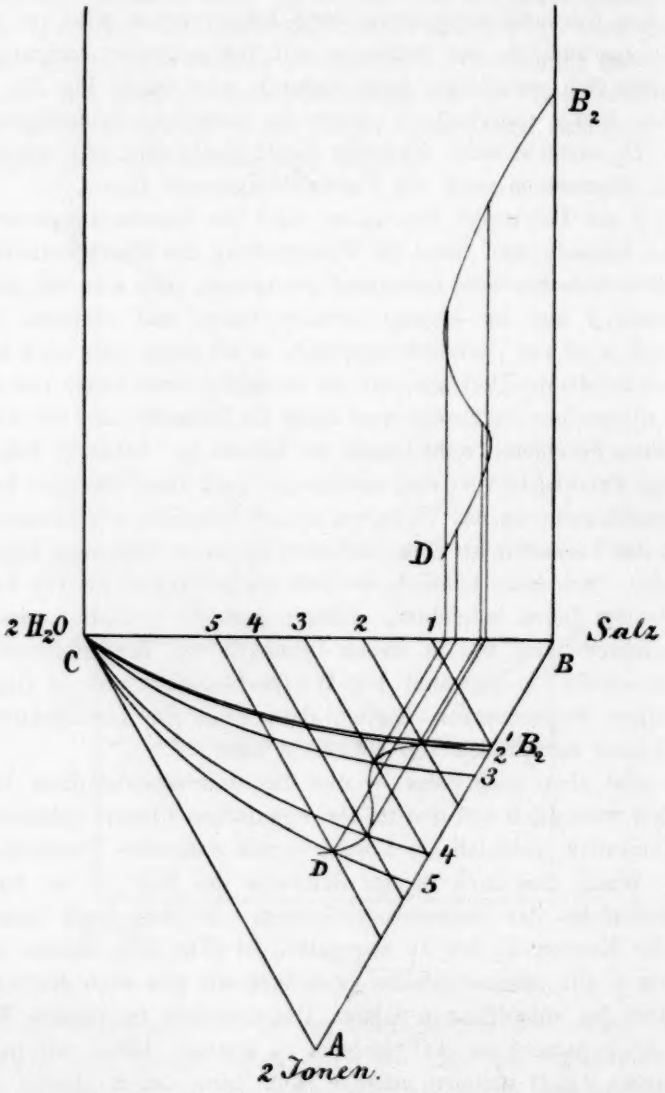


Fig. 36.

Durch die Schnittpunkte der Schmelzisothermen und der Ionisationsisothermen wird jetzt die Kurve B_2D bestimmt. Wenn man daraus die Schmelzkurve des Salzes konstruiert, so zeigt dieselbe einen rückläufigen

Teil, was wieder in Übereinstimmung mit der oben abgeleiteten Regel ist, da jetzt die Bildung von Salz aus Ionen Wärme absorbiert.

Dieser retrograde Teil tritt jedoch nur dann auf, wenn in einem bestimmten Temperaturgebiete — hier zwischen 2 und 4 — die Änderung der Ionisation bedeutend ist, also bei nicht zu kleiner positiver Ionisationswärme. Da die bis jetzt bekannten Ionisationswärmen alle klein sind in Vergleich zu den Schmelzwärmen der Salze, ist es fraglich, ob jemals die Ionisationsänderung bedeutend genug ist, um die Richtungsänderung der Lösungskurve zu veranlassen. Ganz sicher ist die Ionisation nicht die Ursache bei denjenigen retrograden Kurven, die in das Gebiet sehr geringer Löslichkeit fallen (siehe oben Seite 478), denn in verdünnten Lösungen ist eben die Änderung der Ionisation mit der Temperatur sehr gering. Der grösste Teil der Änderung des normalen Verlaufs der Schmelzkurve muss demnach hier wohl auf Rechnung von exothermer Hydratbildung des Salzes oder seiner Ionen geschoben werden.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass in Fig. 36 der Schmelzpunkt B_2 des anhydrischen Salzes den natürlichen Schmelzpunkt bedeutet, wobei also die entstehende Schmelze bereits das Ionisationsgleichgewicht erreicht hat. Der eigentliche Schmelzpunkt, bei dem die Schmelze unionisiert bliebe, würde viel höher liegen.

Dass die Schmelzpunkte vieler Salze so scharf bestimmbar sind, beweist wohl, wie rasch das Ionisationsgleichgewicht sich einstellt.

Bekanntlich haben Day und Allen vor kurzem[1]) gezeigt, dass der Albit ein vorzügliches Beispiel eines Salzes ist, das sehr lange und sehr stark oberhalb seiner Schmelztemperatur erhitzt werden kann. Hier liegt demnach wohl ein Beispiel vor, dass das Gleichgewicht in der Schmelze[2]) nur langsam erreicht wird. Der Unterschied zwischen reinem und natürlichem Schmelzpunkt ist hier wohl sehr gross.

---

[1]) Americ. Journ. Science [4] **19**, 93 (1905), oder ausführlich in: The isomorphism and thermal properties of the feldspars. Washington 1905.

[2]) Ob geschmolzener Albit teilweise ionisiert oder vielmehr in Einzelsilikate oder noch weiter zerlegt wird, bleibe dahingestellt. Jedenfalls ist nach diesem Gesichtspunkte die Schwierigkeit seiner Kristallisation leichter begreiflich.

Amsterdam, 20. Juli 1905.

Referate.

70. Über die Einwirkung von Natrium- und Kaliumamalgam auf verschiedene wässerige Salzlösungen von Gustav Fernekes (Journ. Phys. Chem. 7, 911—639. 1903). Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit der Lösungen mehrerer Salze und organischer nichtleitender Stoffe durch Natrium- und Kaliumamalgam bestimmt. Das erstere enthielt in 5 g 0·0472 g Natrium. Der Betrag der Zersetzung wurde durch Messung des Volumens des entwickelten Wasserstoffs bestimmt. Die Stoffe, auf deren Lösungen Natriumamalgam stärker einwirkt als auf Wasser, sind: Na_2AlO_2, $NaHCO_3$, Na_2HPO_4, Na_2SO_3 und $NaOH$.
Den entgegengesetzten Einfluss haben:

$$NaBr,\ Na_2B_4O_7,\ Na_2SO_4,\ NaCl,\ Na_4P_2O_7,\ NaJ,\ NaC_2H_3O_2;$$

auch reine, aus metallischem Natrium bereitete Natronlauge wird langsamer zersetzt als Wasser. Der Einfluss der Konzentration ist nicht sehr ausgesprochen. Die verschiedenen Kaliumsalze haben eine sehr ähnliche Wirkung. Von andern Salzen ist Calciumchlorid am wirksamsten. — Das Verhalten der verschiedenen Salzlösungen gegen Kaliumamalgam ist dem der Natrium- und Kaliumsalze gegen Natriumsalze sehr ähnlich.

Das sehr abweichende Verhalten von reiner, aus metallischem Natrium bereiteter Natronlauge einerseits und der aus (mit Alkohol gereinigtem) Natron hergestellten anderseits dürfte sich kaum auf die chemische Zusammensetzung zurückführen lassen. Die erstere enthielt als Verunreinigung nur eine Spur Eisen, das mit Alkohol gereinigte Natriumhydroxyd 1·75% Al_2O_3, 0·26% CaO und Spuren vom SO_2 und Chlor. Durch absichtlichen Zusatz verschiedener und bekannter Verunreinigungen zu der reinsten Natronlauge konnte ferner nicht dieselbe Wirkung erzielt werden wie mit der unreinen Handelsmarke.

Ausser jenen Salzen wurde eine Reihe organischer Verbindungen (Hydrochinon, Alkohole, Ketone, Amine) untersucht. Diese Stoffe bewirkten eine mehr oder weniger ausgeprägte Zunahme der Reaktion zwischen dem Amalgam und Wasser.

Der Verf. diskutiert die Ergebnisse vom Standpunkt der Dissociationstheorie, und da die ohne Beachtung der möglichen Nebenreaktionen gezogenen Folgerungen dem wirklichen Verhalten nicht entsprechen, zieht er den Schluss, dass diese Tatsachen ein neues Argument bildeten für die von Kahlenberg vertretene Ansicht, wonach die Dissociationstheorie sich überlebt habe. Hingegen stehen einige Erscheinungen im Einklang mit der Affinitätstheorie von Kahlenberg, nach der z. B. das übereinstimmende Verhalten des Kalium- und Natriumchlorids gegen Natriumamalgam durch die Annahme erklärt werden kann, dass die beiden Salze die gleiche Affinität für Wasser haben.

Da es nicht ausgeschlossen erscheint, dass die oben erwähnten Tatsachen von manchen Seiten als Argumente gegen die Theorie von Arrhenius betrachtet werden, so möchte der Ref. eine derartige Interpretation zurückweisen und weiter-

hin hervorheben, dass in jedem Falle eine Theorie, welche eine Anzahl anscheinend heterogener Phänomene quantitativ verbindet, von grösserm Werte ist als eine Hypothese, welche ihre allerdings zahlreichern Erklärungen auf nicht hinreichend begründete Annahmen stützt. Es ist gewiss von grossem Werte, die Schwächen und Grenzen der Anwendbarkeit der Dissociationstheorie ohne Einschränkung darzulegen, aber es ist unwissenschaftlich, jene in vielen Hinsichten sehr nützliche Theorie durch qualitative Spekulationen zu ersetzen.

Es ist ferner zu bemängeln, dass der Verf. seine historischen Studien nicht sehr gründlich betrieben hat; denn er würde sonst gefunden haben, dass bereits W. Kerp (Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 284), dessen Arbeit er zitiert, das verschiedene Verhalten verschiedener Proben von Natriumhydroxyd beobachtet und messend verfolgt hat. *W. Böttger.*

---

71. Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen von Kaliumsalzen und von Kaliumamalgam auf Lösungen von Natriumsalzen von G. Mc. P. Smith (Journ. Phys. Chem. 8, 208—213. 1904). Der Verf. knüpft an die obige Arbeit an. Er vertritt die Ansicht, dass die Verlangsamung der Einwirkung von Kaliumsalzen auf Natriumamalgam auf die intermediäre Bildung von Kaliumamalgam und die verzögernde Wirkung von Natriumsalzen auf Kaliumamalgam auf die Bildung von Natriumamalgam zurückgeführt werden könne. Da in der Tat nach halbstündiger Einwirkung einer gesättigten Natriumchloridlösung auf 1% Kaliumamalgam etwa 80% des Kaliums durch Natrium ersetzt waren, so scheint dieses Argument für die Kahlenbergsche Theorie hinfällig zu sein.

W. Böttger.

---

72. Einwirkung von Amalgamen auf Lösungen (Antwort auf G. Mc. P. Smith) von Gustav Fernekes (Journ. Phys. Chem. 8, 566—570. 1904). Von den mitgeteilten Tatsachen sei hervorgehoben, dass Baryumamalgam (welches in 50 g 0·5724 g Baryum enthält) kein Natrium- oder Kaliumamalgam gibt, wenn es mehrere (4—5) Stunden mit konzentrierten Lösungen der Salze (Chloride oder Sulfate) dieser Elemente in Berührung gebracht wird. Diese Salze setzen aber dennoch die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Baryumamalgam und Wasser sehr deutlich herab.

Der Verf. konstatierte ferner, dass Natriumamalgam durch Behandlung mit einer Lösung gleicher molekularer Mengen von Natrium- und Kaliumchlorid in Kaliumamalgam übergeführt wird, während Kaliumamalgam unter denselben Bedingungen kein Natriumamalgam gibt. Dies steht in Einklang mit den thermochemischen Angaben von Berthelot. Auf Grund dieser Tatsachen, und da ferner Smith das anomale Verhalten von Natronlauge (verschiedener Reinheit) gegen Natrium- nnd Kaliumamalgam und die Wirkung der organischen Verbindungen nicht erklärt, hält er die Überlegenheit der Kahlenbergschen Theorie gegenüber der Dissociationstheorie für erwiesen und damit auch die beschränkte Gültigkeit der letztern. Wenn der letzte Schluss auch unzweifelhaft zutrifft, in dem Sinne jedoch, dass die Ionentheorie nicht alle (und besonders nicht alle Geschwindigkeits-)Phänomene, bei denen Ionen beteiligt sind, erklären kann, noch aber auch will, so ist es dennoch nicht gerechtfertigt, jenen Umstand als ein Argument gegen die Dissociationstheorie anzusehen. Auch die Theorie von

Kahlenberg kann im strengern Sinne nicht auf Geschwindigkeits-, sondern nur auf Gleichgewichtsphänomene angewendet werden. Die in dem Referat über die erste Arbeit des Verf. ausgesprochene Bemerkung muss daher aufrecht erhalten werden. *W. Böttger.*

---

73. Über das Westonsche Element von H. T. Barnes und L. B. Lucas (Journ. Phys. Chem. 8, 196—207. 1904). Durch diese Untersuchung wurde die Aufklärung der Tatsache bezweckt, dass die Änderung der E. M. K. für 1° Temperaturänderung, welche im Laboratorium der McGill-Universität beobachtet wurde, grösser ist, als der Formel von Jaeger und Wachsmut entspricht. Wie sich gezeigt hat, hängt dies mit der Konzentration der Kadmiumsulfatlösung zusammen. Aus den Versuchen, die zwischen 14·6 und 28° mit allen erforderlichen Vorsichtsmassregeln ausgeführt wurden, ergibt sich, dass Zellen mit einer bei 0° gesättigten und daher bei gewöhnlicher Temperatur ungesättigten Kadmiumsulfatlösung (von der Weston Electrical Instrument Co. geliefert) keinen praktisch in Betracht kommenden Temperaturkoeffizienten haben. Zellen mit einer gesättigten Lösung von konstanter Stärke zeigen eine Änderung der E. M. K. von 0·00038% per °. Zellen mit Kristallen und 13% Amalgam zeigen einen Temperaturkoeffizienten von 0·0055% und Zellen mit 14·7% Amalgam und Kristallen von Kadmiumsulfat einen solchen von 0·008%. Für das Verhältnis Clark bei 15% Weston bei 20° ergab sich der Wert 1·40666 in sehr guter Übereinstimmung mit den Messungen in der Reichsanstalt 1·40665. Die Abweichung von dem frühern Wert: 1·40658 ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die damals für die umgekehrten Zellen erhaltenen Werte etwas zu hoch ausgefallen sind. *W. Böttger.*

---

74. Zersetzungskurven von Lithiumchlorid in alkoholischen Lösungen und die elektrolytische Abscheidung von Lithium von Harrison Eastman Patten und William Roy Mott (Journ. Phys. Chem. 8, 153—195. 1904). Die benutzten Lösungsmittel sind: Wasser, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- und Allylalkohol, Glycerin und Phenol. Die Stromstärkepotentialkurve für eine wässerige Lösung zeigt keinerlei Andeutung für die Abscheidung von Lithium. Für eine äthylalkoholische Lösung ist eine Stromdichte von 0·54 Amp. für das qcm erforderlich, um eine Spur von Lithium abzuscheiden. In propylalkoholischer Lösung ist die Abscheidung von Lithium, die sich durch Abnahme der Stromstärke infolge der Zunahme der Polarisation geltend macht, noch deutlicher, und die Versuche mit Butyl- und Amylalkohol ergeben, dass der letztere die höchste Ausbeute an Lithium liefert. Glycerin verhält sich wie Wasser; es konnte keine Polarisation infolge der Abscheidung von metallischem Lithium beobachtet werden. Phenol verhält sich anscheinend wie die Alkohole.

Aus der Bildungswärme wird das Potential zu 2·44 Volt berechnet, während das Mittel aus den experimentellen Bestimmungen 2·41 Volt ist. Im letzten Teil der Arbeit werden noch verschiedene Fragen, wie Konzentration der Lösung, Einfluss des sauern Radikals des benutzten Salzes u. a. näher erörtert.

W. Böttger.

---

75. Aluminium—Zinnlegierungen von E. S. Shepherd (Journ. Phys. Chem. 8, 233—247. 1904). Der Autor bespricht zunächst die frühern Arbeiten von

Gautier, Campbell und Mathews, Guillet, Anderson und Lean und weist auf einzelne schwache Punkte in den Ansichten über die Natur der Aluminium—Zinnlegierungen hin, welche diese Untersuchung veranlassten. In erster Linie ist zu erwähnen, dass die Gefrierpunktskurve bei 20% *Al*, entgegen der Angabe von Campbell und Mathews kein Maximum zeigt. Um zu entscheiden, ob der beobachtete flache Verlauf der Gefrierpunktskurve der (möglichen) Bildung zweier flüssiger Schichten zuzuschreiben ist oder nicht, untersuchte der Verf. die Zusammensetzung einer Probe der flüssigen Legierungen aus dem obern, resp. untern Teile mit dem Ergebnis, dass kein Unterschied beobachtet werden konnte.

Die Existenz der Verbindung *SnAl* wurde auch nach der Methode von Bancroft festzustellen gesucht. Das Resultat war jedoch negativ, wohl aber ergab sich, dass eine feste Lösung gebildet wird. — Die spezifische Volumenkurve, die über das ganze Gebiet der Zusammensetzung bestimmt wurde, weicht von einer geraden Linie ab. Für das Gemisch mit 20% Zinn ist die Ausdehnung am grössten, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Grenzkonzentration zwischen 20—30% liegt. Für die Existenz der Verbindung Al_4Sn, die von Guillet angegeben wird, konnten keine Argumente erbracht werden.

Beiläufig schlägt der Verf. eine Bezeichnungsweise zur Unterscheidung einer festen Lösung von einer Verbindung vor. Für zwei Bestandteile, die eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen bilden, benutzt der Verf. das Symbol, z. B. (*AgAu*), und für Bestandteile, die nur begrenzt mischbar sind, wie Aluminium und Gold, das Symbol *Al* (*Sn* 20—30%). *W. Böttger.*

---

76. Das ternäre System: Benzol, Essigsäure und Wasser von A. T. Lincoln (Journ. Phys. Chem. 8, 248—256. 1904). Der Verf. wiederholte die Versuche von Waddell, und bei dieser Gelegenheit ergab sich, dass dieser Verf. einen ungeeigneten Indikator benutzte, indem er denselben Grad von Trübung als Kriterium für die Erreichung des Gleichgewichts in diesem System zugrunde legte. Indem er besondere Sorgfalt auf die Festlegung des Gleichgewichtspunkts verwendete, konnte der Verf. zeigen, dass das Gleichgewicht in diesem System durch ein Exponentialgesetz dargestellt werden kann. Zwischen 25 und 35° ist der Exponent konstant, wie im Falle chemischer Reaktionen. *W. Böttger.*

---

77. Kristallisation in Systemen mit drei Komponenten von William C. Geer (Journ. Phys. Chem. 8, 257—287. 1904). In dieser Abhandlung wird die Erstarrung eines solchen Systems theoretisch erörtert, und zwar sowohl für den Fall, dass eine binäre Verbindung entsteht, wie für den, dass keine entsteht. Mit Bezug auf den ersten Fall werden die beiden Möglichkeiten behandelt, dass die Verbindung beim Schmelzpunkt stabil, resp. instabil ist. Die Ergebnisse, die ohne graphische Illustration nicht auszugsweise mitgeteilt werden können, werden auf die Systeme: $CuCl_2.KCl.H_2O$, $MgSO_4.K_2SO_4.H_2O$, $FeCl_3.HCl.H_2O$ und *Au*, *Sn*.*Cd* angewandt. Neue Daten werden nicht mitgeteilt.

Der Ref. kann bei dieser Gelegenheit nicht den Wunsch unterdrücken, dass zwischen den im Text und in den Figuren benutzten Buchstaben grössere Übereinstimmung hergestellt werden möge. Durch Verwechslungen oder Benutzung verschiedener Buchstaben zur Bezeichnung eines Punktes wird das Studium von Abhandlungen dieses Charakters nicht unerheblich erschwert. *W. Böttger.*

---

78. Studien über die Zusammensetzung von Dämpfen. III. Sättigung nach der Luftstrommethode von H. R. Carveth und R. E. Fowler (Journ. Phys. Chem. 8, 313—324. 1904). Das Ergebnis dieser Versuche, die wegen des Wegzugs eines der Verff. einen vorläufigen Charakter haben, ist, dass nach dieser Methode übereinstimmende Resultate selbst mit einer Flüssigkeit, deren Zusammensetzung sich nicht ändert, nur bei Aufwendung der grössten Sorgfalt erhalten werden können. Die Versuchsfehler sind wahrscheinlich auf die Bildung von Übersättigungszuständen zurückzuführen, welche trotz der Gegenwart eines Überschusses der Phase, in bezug auf welche Übersättigung besteht, nicht hinreichend rasch aufgehoben werden. — Ehe daher die Bedingungen, unter denen diese Methode anwendbar ist, einer erneuten Prüfung unterzogen worden sind, ist es ratsam, numerische Ergebnisse, die nach dieser Methode gewonnen worden sind, mit Vorsicht zu verwerten. *W. Böttger.*

---

79. Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat von F. K. Cameron und J. F. Breazeale (Journ. Phys. Chem. 8, 335—340. 1904). Aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse ersieht man, dass bei einer bestimmten Konzentration von Kaliumsulfat ein neuer Bodenkörper auftritt. Nach van't Hoff und Wilson ist dies Syngenit. Bei 25° sind beide Bodenkörper: Gips und Syngenit mit einer Lösung im Gleichgewicht, welche 32·47 g Kaliumsulfat und 1·582 g Calciumsulfat im Liter enthält. Es wurden ferner Bestimmungen der Löslichkeit von Syngenit in konzentrierten Lösungen von Kaliumsulfat gemacht und ferner die Löslichkeit von Gips in Lösungen von Natriumsulfat bestimmt. Die letztere Kurve zeigt, dass zuerst die Löslichkeit des Gipses abnimmt und dann stetig zunimmt, bis die Lösung auch in bezug auf Glaubersalz gesättigt ist. *W. Böttger.*

---

80. Ein mechanisches Modell zur Illustration der Gasgesetze von Frank B. Kenrick (Journ. Phys. Chem. 8, 351—356. 1904). Der Verf. beschreibt eine Vorrichtung, die den grossen Vorzug besitzt, dass sie mit Erfolg von Studenten erprobt worden ist. Mit Hilfe derselben kann nicht nur die einfache Gasgleichung: $pv = nRT$, sondern auch die kompliziertere für adiabatische Vorgänge illustriert werden. Ferner kann, wie durch ein Zahlenbeispiel belegt wird, der Carnotsche Kreisprozess durchgeführt werden. Da die ausführliche Beschreibung des Modells zuviel Raum erfordern würde, muss sich der Ref. hier darauf beschränken, die Aufmerksamkeit aller derjenigen darauf zu lenken, die in theoretischer Chemie Unterricht erteilen. *W. Böttger.*

---

81. Molekularanziehung von J. E. Mills (Journ. Phys. Chem. 8, 383—415 1904). Der Verf. bringt in dieser Abhandlung weiteres Material (siehe **44**, 114) bei, um zu zeigen, dass das Gesetz der Gravitation nicht nur zwischen Massen, sondern auch zwischen den Molekülen einer Substanz gilt, und dass dieses Gesetz allein hinreicht, um die innere Verdampfungswärme zu erklären. Die Gleichung: $\frac{L - E_1}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = \text{konst.}$ (für eine bestimmte Substanz), in welcher $L - E_1$ die innere Verdampfungswärme bedeutet und d, resp. D die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes für die entsprechende Temperatur, wird auf die folgenden Substanzen

angewendet: Äther, Diisopropyl, Diisobutyl, Isopentan, Normalpentan, Normalhexan, Normalheptan, Normaloktan, Benzol, Hexamethylen, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, Kohlenstofftetrachlorid, Stannichlorid, Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Essigsäure. Abgesehen von den Zahlen, welche sich auf das um 10° unterhalb der kritischen Temperatur liegende Gebiet beziehen, betragen die Abweichungen vom Mittelwert in den meisten Fällen nicht mehr als 2%. In einigen Fällen, in welchen die Formel sogar bis auf 1° von der kritischen Temperatur geprüft werden konnte, betrugen die Abweichungen nicht mehr als 10%. Diese und die Abweichungen, die mit Diisobutyl, Chlor-, Brom- und Jodbenzol und Wasser beobachtet wurden, sind nach dem Verf. auf Beobachtungsfehler oder auf Multiplikation solcher Fehler bei der Berechnung zurückzuführen. Stannichlorid stimmt nicht mit der Theorie überein, hingegen zeigen Stoffe, wie Wasser, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol und Essigsäure, welche associiert sind, nur ziemlich geringfügige Abweichungen von der Theorie. Darauf gründet der Verf. den Schluss, dass die Ursache der Molekularassociation in diesen Substanzen die Anziehung sein muss, welche diskutiert wird, und dass keine andere Anziehung, welche wir etwa als chemische Affinität bezeichnen, im Spiele ist. Wie es scheint, liegt jedoch beim Wasser in dem Gebiete von 0—30° eine sehr ausgesprochene Abweichung vor, so dass der obige Schluss nicht sehr bündig ist. *W. Böttger.*

---

82. **Die Konstitution von Kupfer—Zinklegierungen** von E. S. Shepherd (Journ. Phys. Chem. 8, 421—435. 1904). Der Verf. zeigt, dass Kupfer und Zink keine bestimmte Verbindung bilden, sondern sechs Reihen von festen Lösungen: α, β, γ, δ, ε und ζ, deren Grenzkonzentrationen bestimmt worden sind. Die Existenzgebiete der verschiedenen Phasen sind schematisch dargestellt, und durch eine Anzahl von Mikrophotographien wird der Einfluss des Erhitzens von Messing illustriert. Die rötliche Farbe von Messing mit 61—43% Kupfer wird den β-Kristallen zugeschrieben. Zu den Erhitzungsversuchen benutzte der Verf. einen sehr einfachen elektrischen Ofen, der durch Bewicklung einer gewöhnlichen porösen Zelle mit Nickeldraht hergestellt war. *W. Böttger.*

---

83. **Die Reaktion zwischen Jod- und Jodwasserstoffsäure** von Saul Dushman (Journ. Phys. Chem. 8, 453—482. 1904). Der Verf. zeigt, dass die Reaktion zwischen Jodat-, Jod- und Wasserstoffion proportional ist der ersten Potenz der Konzentration des Jodations, der 1·85sten Potenz des Jodions und der zweiten Potenz des Wasserstoffions. In Gegenwart eines Überschusses von Jod ist die Geschwindigkeit der zweiten Potenz des H'-Ions proportional, ferner der ersten Potenz des J'-Ions und der ersten Potenz des Trijodions.

Aus den entsprechenden Differentialgleichungen werden vermutungsweise die folgenden Reaktionsschemata aufgestellt:

$$2HJ + JO_3' = 2HOJ + JO'$$
$$HJ + HJ_2 + JO_3' = HOJ + HJO_2 + JO'.$$

Die erstere ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Roebuck, betr. die Reaktion zwischen arseniger Säure und Jodwasserstoff. In betreff der Verbindung HJO_2 wird angenommen, dass sie sich sofort in J_2 und HJO zersetzt.

Durch eine Erhöhung der Temperatur von 0 auf 10° wächst die Geschwindigkeit auf den 14fachen Betrag. — Licht und Kaliumbichromat katalysieren die Reaktion nicht und Ferrosulfat nur mässig. *W. Böttger.*

---

84. Über die Abscheidung von Zink aus einer Lösung von Zinkchlorid in Aceton von Harrison Eastman Patten (Journ. Phys. Chem. 8, 483—487. 1904). Der Verf. findet (mit Platinelektroden) einen Knickpunkt in der Zersetzungskurve, welcher annähernd bei 2 Volt liegt. Dieser Prozess ist jedoch nicht zur technischen Darstellung von chemisch reinem Zink geeignet. Aceton kann als Lösungsmittel zu kontinuierlichem Betrieb für solche Metalle benutzt werden, die leicht anodisch angegriffen werden. *W. Böttger.*

---

85. Die Löslichkeit von Gips in Lösungen von Nitraten von Atherton Seidell und Joseph G. Smith (Journ. Phys. Chem. 8, 493—499. 1904). Die Löslichkeit von Gips in einer Lösung von Natriumnitrat nimmt zu bis zu einer Konzentration des Nitrats von 300 g pro Liter. Beim Kaliumnitrat findet stetige Zunahme bis zur Konzentration: 200 g pro Liter statt. Bei höhern Konzentrationen treten Abweichungen ein; die Mengen von $Ca^{\cdot\cdot}$ und $SO_4^{\prime\prime}$ in der Lösung stehen nicht in äquivalenten Verhältnissen. Wahrscheinlich bildet sich ein neuer Bodenkörper. Die Kurve für Magnesiumnitratlösungen zeigt, dass die Löslichkeit einem Maximumwert zustrebt, derselbe liegt jedoch bei einer Konzentration, die bei dieser Temperatur nicht stabil wäre. Calciumnitrat vermindert die Löslichkeit des Gipses infolge der Wirkung des gleichen Ions stetig. *W. Böttger.*

---

86. Die Zersetzungspunkte einiger Chloride von Peter Fireman und E. G. Portner (Journ. Phys. Chem. 8, 500—504. 1904). Festes Kalium- oder Ammoniumjodid nimmt an der Oberfläche eine rötlichbraune Farbe an, wenn sie den Dämpfen von Antimonpentachlorid ausgesetzt werden. Die Verff. zeigen, dass dies durch eine Zersetzung des Pentachlorids und durch keine andere Reaktion bewirkt wird. Stannichlorid und Titantetrachlorid, deren Dämpfe nicht merklich dissociiert sind, zeigen diese Erscheinung nicht, dagegen tun dies Phosphorpentachlorid, Chromi-, Ferri- und Kuprichlorid. Die „Zersetzungspunkte", das sind die Temperaturen, bei welchen die ersten Spuren von Chlor mit Hilfe von feuchtem Jodkaliumstärkepapier entdeckt werden konnten, sind mit folgendem Ergebnis bestimmt worden: PCl_5 157—158°, $FeCl_3$ 122—123°, $CuCl_2$ (wasserfrei) 344°, $CrCl_3$ (wasserfrei) 355°. Der Zersetzungspunkt ist ziemlich konstant und unabhängig von der Länge des Probierrohrs, in welchem das Experiment ausgeführt wird. $SbCl_5$ reagiert mit Jodkaliumstärkepapier schon bei gewöhnlicher Temperatur. *W. Böttger.*

---

87. Die Knicke in den Löslichkeitskurven von W. Meyerhoffer (Journ. Phys. Chem. 8, 571—575. 1904). Der Verf. bespricht zwei Abhandlungen von Gay-Lussac, um darzulegen, dass nicht dieser Forscher die Beziehung zwischen einem Knick in der Löslichkeitskurve und der Umwandlung der festen Phase erkannt hat, wie von Ostwald angegeben wird. Die wirkliche Erkenntnis dieses

Zusammenhangs sei Kopp (1840) zuzuschreiben; indessen war Gay-Lussac (1839) diesem Punkte sehr nahe, und der Schluss, den Gay-Lussac nicht zog, wurde von Berzelius in seinem Jahresbericht bei Besprechung der Abhandlung von Gay-Lussac gezogen (1841). Die Ansichten von Kopp erwähnt Berzelius aber nicht. *W. Böttger.*

---

88. Über die molekulare Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser durch einige Salze in sehr konzentrierter Lösung von L. C. de Coppet (Journ. Phys. Chem. **8**, 531—538. 1904). Der Verf. berichtet über frühere Untersuchungen, die den Gefrierpunkt sehr konzentrierter Lösungen und das Auftreten eines Minimums im Werte der molekularen Gefrierpunktserniedrigung zum Gegenstande haben. Zu den Salzen, welche ein Minimum zeigen, gehören: NH_4Cl, $NaCl$, $BaCl_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$; im Gegensatz hierzu zeigen $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und Na_2CO_3 eine kontinuierliche Abnahme mit wachsender Konzentration. Der Verf. betont, dass er als Erklärung des letztern Umstands bereits die Dissociation von Hydraten oder die Zersetzung des gelösten Stoffs durch Wasser vorgeschlagen habe. Es ist hierzu zu bemerken, dass die Schlüsse von Jones und Getman (**49**, 385), betreffend die Existenz von Hydraten in Lösungen nicht auf die Abnahme der Gefrierpunktserniedrigung, sondern auf das Anwachsen, nachdem ein Minimumwert durchschritten ist, gestützt sind. *W. Böttger.*

---

89. Die Elektrolyse saurer Anilinlösungen von Lachlan Gilchrist (Journ. Phys. Chem. **8**, 539—547. 1904). Es wurde beobachtet, dass bei der Elektrolyse einer 1·0-norm. HCl, welche in bezug auf Anilin 0·1-norm. ist, Anilinschwarz gebildet wird. Die genauere Untersuchung der Erscheinung durch Bestimmung der Zersetzungsspannungskurve ergab, dass mit einer kleinen Anode und einer Wasserstoffkathode in salzsaurer Lösung sowohl wie in schwefelsaurer bei 0·95 Volt ein Knick auftritt. Ferner konnte gezeigt werden, dass Chloraniline entstehen, wenn die Bedingungen für die Erschöpfung der Lösung an Anilin günstig sind, so dass Chlor entwickelt wird. Wenn die Lösung HBr statt HCl enthält, wird kein Anilinschwarz gebildet, sondern wahrscheinlich *s*-Tribromanilin. Dies leuchtet ein, da die Entladungsspannung von Bromion niedriger (0·75 Volt) ist als die Spannung, bei welcher die Bildung von Anilinschwarz beobachtet wird. *m*-Nitranilin zeigt einen Knick in der Zersetzungspannungskurve bei einer höhern Spannung: 1·42 Volt. Einfaches Durchsaugen von Luft durch eine Lösung, welche Platinfolie enthält, bewirkt keine Bildung von Anilinschwarz. *W. Böttger.*

---

90. Ein analytisches Studium über die Abscheidung von Aluminium aus Äthylbromidlösung von Harrison Eastman Patten (Journ. Phys. Chem. **8**, 548—565. 1904). Der Verf. hat die von Plotnikow erwähnte Tatsache, dass Aluminium aus einer Lösung von $AlBr_3$ in Äthylbromid elektrolytisch abgeschieden werden kann, genauer studiert durch Bestimmung der Zersetzungskurven in verdünnten und konzentrierten Lösungen mit platinierten und glatten Platin-, wie mit Aluminiumelektroden. Es ergab sich, dass eine Stromdichte von 0·0023 Amp./qcm gerade hinreicht, um die lösende Wirkung, die auf das Aluminium in konzentrierter Lösung (40·95%) ausgeübt wird, zu kompensieren. Eine verdünntere Lösung (4·38%) gab auch bei mässig hoher Stromdichte kein Aluminium.

Aluminium hat gegen die 40·95%ige Lösung ein Einzelpotential von 1·10 (± 0·20) Volt, und Brom ein Potential von 1·20 (± 0·02) Volt. Eine Aluminiumanode, von welcher der Überzug elektrolytisch abgelöst worden war, ergab in einer 9·38%igen Lösung von $AlBr_3$ in Äthylbromid ein Potential von 2·235 Volt gegen eine Platinkathode. Magnesium ergab entsprechend 2·2 Volt. — Dieses Lösungsmittel bildet eine ausgesprochene Abweichung von der Nernst-Thomsonschen Regel, da die Dielektrizitätskonstante nur 8·9 beträgt. Mit Bezug auf die Erscheinungen an einer Aluminiumanode nimmt der Verf. an, dass auch in Lösungen, welche keinen Sauerstoff enthalten, ein Überzug gebildet wird; der von Isenburg und Cook für wässerige Lösungen erwähnte hohe Gegendruck konnte jedoch nicht beobachtet werden. Für industrielle Zwecke ist die obige Lösung nicht geeignet.

W. Böttger.

---

91. Molekulare Anziehung. III. von J. E. Mills (Journ. Phys. Chem. 8, 593—636. 1904). Der Verf. zeigt zunächst in dieser Abhandlung, dass der Ausdruck: $\frac{L-E}{\sqrt[3]{d}-\sqrt[3]{D}}$ (s. 53, 506) sogar in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur gilt; die grössern Abweichungen, die früher beobachtet wurden, waren durch die Benutzung der Biotschen Formel herbeigeführt worden. Um den Grund für die Veränderlichkeit des Ausdrucks aufzufinden, studiert der Verf. die graphische Darstellung von P., V und innerer Verdampfungswärme als Funktion von $\sqrt[3]{d}-\sqrt[3]{D}$. Des weitern wird die latente Verdampfungswärme für 21 Stoffe bei verschiedenen Temperaturen nach den Gleichungen von Kirchhoff, dem Verf. und Crompton berechnet. Bei normalen Substanzen stimmen die Resultate der beiden ersten Formeln sehr gut überein, dagegen nehmen die Unterschiede bei associierten Flüssigkeiten bei höhern Temperaturen zu. Die nach der Formel von Crompton berechneten Werte sind bei niedrigen Temperaturen, d. h. bei niedrigen Dampfdrucken, wesentlich höher; bei den höchsten Temperaturen ist die Übereinstimmung befriedigend. — Für die Veränderlichkeit der Verdampfungswärme mit der Temperatur konnte keine empirische Formel aufgestellt werden; nur bei niedrigen Dampfdrucken und in einem begrenzten Temperaturintervall nimmt die Verdampfungswärme linear mit steigender Temperatur ab. Im letzten Kapitel diskutiert der Verf. einige Beziehungen, die sich aus den Gleichungen der Verdampfungswärme ergeben, eine Anwendung der Formel von Crompton zur Verifizierung des Gesetzes der molekularen Anziehung, und endlich wird die Theorie auf die Energiebeziehungen beim kritischen Punkt ausgedehnt. Die Ergebnisse dieser Erörterungen lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. *W. Böttger.*

---

92. Ein neuer elektrischer Ofen und mehrere andere elektrisch heizbare Vorrichtungen für den Gebrauch im Laboratorium von H. N. Morse und J. C. W. Frazer (Am. Chem. Journ. 32, 93—119. 1904). Die Öfen, über die die Verff. berichten, wurden in erster Linie zum Trocknen von porösem Material konstruiert, wie es zur Herstellung von Zellen zur direkten Messung des osmotischen Drucks gebraucht wird. Die nähere Beschreibung dieser Öfen muss hier unterbleiben, es soll jedoch erwähnt werden, dass die Verff. andere Anwendungen derselben beschreiben, z. B. zur Bestimmung des Schmelzpunkts von Material,

welches bei hoher Temperatur schmilzt. Ferner werden mehrere Graphitöfen für Heissluftbäder beschrieben. Mit Hilfe der letztern können leicht und billiger als durch Gebrauch von Gas für längere Zeit bestimmte Temperaturen erhalten werden. Auch für Öl- und Paraffinbäder können ähnliche Vorrichtungen als Ersatz benutzt werden. *W. Böttger.*

---

93. Über die Löslichkeit von Baryum- und Merkurichlorid von H. W. Foote und H. S. Bristol (Am. Chem. Journ. **32**, 246—251. 1904). Lösungen, welche bei 25° mit verschiedenen Mischungen von $HgCl_2$ und $BaCl_2$ gesättigt sind, haben alle die gleiche Zusammensetzung; daraus geht hervor, dass bei dieser Temperatur kein Doppelsalz besteht. Da aber die Konzentration beider Salze in der Lösung höher ist als der Sättigung an jedem Einzelsalze entspricht, ergibt sich, dass in der Lösung ein Komplex vorhanden ist. Als ein Gemisch der Salze mit gesättigter Lösung im Dilatometer untersucht wurde, ergab sich, dass bei etwa 17·2° eine Umwandlung stattfindet. Bei einer niedrigern Temperatur (10·4°) wurde denn auch durch Löslichkeitsversuche die Zusammensetzung zu:

$$BaCl_2 . 3\,HgCl_2 . 6\,H_2O$$

bestimmt. Das von Bonsdorf beschriebene Doppelsalz:

$$BaCl_2 . 2\,HgCl_2 . 2\,H_2O$$

bildet sich unter den von ihm angegebenen Bedingungen nicht. *W. Böttger.*

---

94. Über die Löslichkeit von Kalium- und Baryumnitrat und von Kalium- und Baryumchlorid von H. W. Foote (Am. Chem. Journ. **32**, 251—253. 1904). Das von Wallbridge beschriebene Doppelsalz $2KNO_3 . Ba(NO_3)_2$ bildet sich bei 25° und unter ziemlich weitgehender Veränderung der Bedingungen; es scheidet sich aus Lösungen ab, die 15—27% KNO_3 und 6—2% $Ba(NO_3)_2$ enthalten. Beim Umkristallisieren aus Wasser findet Zersetzung statt. Baryum- und Kaliumchlorid bilden kein Doppelsalz. *W. Böttger.*

---

95. Komiteebericht über das Kadmiumelement an das American Institute of Electrical Engineers (Chem. News **90**, 225—227. 1904). Es wird hervorgehoben, dass wenigstens ein Teil der Unregelmässigkeiten, welche gleich nach der Herstellung von Normalelementen bemerkt werden, falls reines Merkurosulfat des Handels zur Herstellung benutzt wird, auf eine Verunreinigung desselben mit Merkuronitrat zurückzuführen ist. Diese Unregelmässigkeiten verschwinden, wenn Merkurosulfat verwendet wird, welches nach Hulett (**49**, 483) oder Wolff (s. u.) bereitet worden ist. Des weitern werden in diesem Bericht vorläufige Anweisungen gegeben für die Bereitung von Quecksilber, der gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat, 12·5% Kadmiumamalgam (durch Elektrolyse), Merkurosulfat (Hulett, Wolff) für Herstellung der Paste und für die Konstruktion der Zelle. Für Zellen, die mit diesen Materialien konstruiert sind, eine gesättigte Lösung und einen Überschuss von festem Kadmiumsulfat enthalten, wird die Bezeichnung „Weston-Normal-Cell" vorgeschlagen. *W. Böttger.*

Bücherschau.

Praktical Methods of Electrochemistry by F. Mollwo Perkin. X + 322 S. London, New-York and Bombay, Longmans, Green & Co. 1905. Preis 6 sh.

Als praktisches Laboratoriumsbuch hat das vorliegende Werk das Verdienst eigener experimenteller Erprobung der beschriebenen analytischen und präparativen Methoden. Die theoretische Seite, obwohl auf das äusserste verkürzt, ist auch in ihrem engen Umfange nicht fehlerfrei. So wird immer noch die für die Elektrolyse erforderliche elektromotorische Kraft aus der Bildungswärme berechnet, und die Sache wird nicht klarer dadurch, dass der Satz auf die feuerflüssige Elektrolyse beschränkt wird. Denn die angefügten Betrachtungen über die wässerige Elektrolyse werden schwerlich vom Schüler verstanden werden. *W. O.*

Thermodynamik und Kinetik der Körper von B. Weinstein. Dritter Band, erster Halbband. XVI + 464 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1905.

Die Leser dieser Zeitschrift werden diesen Band des mehrfach (40, 382 und 44, 255) erwähnten Werkes mit besonderm Interesse in die Hand nehmen, da er die verdünnten Lösungen und die Dissociation behandelt; ausserdem wird die Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus begonnen. Doch muss der Berichterstatter bekennen, dass er bei einer allerdings flüchtigen Durchsicht jener für ihn vorwiegend interessanten Kapitel keine besondere Förderung verspürt hat. Es tritt hier doch wohl wieder der nicht seltene Umstand zutage, dass ein Physiker ohne nähere Vertrautheit mit den chemischen Erscheinungen sich durch seine physikalisch-mathematischen Kenntnisse für ausreichend gerüstet erachtet, im chemischen Gebiete sich zu betätigen und den dort arbeitenden Fachleuten entsprechende Anweisungen zu geben. Man sehe z. B. die Darlegungen über Isohydrie (Seite 111 u. ff.) nach, insbesondere die Bemerkung Seite 115 unten und Seite 116 oben. Ebenso wird man nicht ohne Kopfschütteln Seite 67 den dort abgeleiteten Satz lesen, den der Verf. selbst merkwürdig findet. Auch für den Begriff der „freien Lösung", Seite 82, wird man nicht leicht eine experimentelle Unterlage erkennen. *W. O.*

Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik. Entwickelt besonders im Hinblick auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik von J. Willard Gibbs. Deutsch bearbeitet von E. Zermelo. XVI + 216 S. Leipzig, J. A. Barth 1905. Preis M. 10.—.

Die Urausgabe dieses bemerkenswerten Werkes ist seinerzeit (41, 245) angezeigt worden. Es genügt daher, auf die hier vorliegende deutsche Übersetzung hinzuweisen. Der Name des Übersetzers enthält die Bürgschaft dafür, dass es sich um eine von ausgiebiger Fach- und Sachkunde getragene Arbeit handelt. Auch das Deutsch ist flüssig und lesbar, soweit dies der knappe und strenge Vortrag des Originals gestattet. *W. O.*

Über reziproke Salzpaare. IV.

Ein Problem der Affinitätslehre.

Von

W. Meyerhoffer.

(Mit 17 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — 1. Diskussion über die Stabilität von ($BaSO_4 + K_2CO_3$) und ($BaCO_3 + K_2SO_4$) nach bereits vorliegenden Beobachtungen. — 2. Direkte Prüfung der Stabilität. — 3. Löslichkeitsbestimmungen. — 4. Diskussion der Löslichkeitsergebnisse: I. Die Isothermen. II. Die Polythermen; die Guldberg-Waagesche Fläche; III. die kryohydratische Begrenzung der Guldberg-Waageschen Fläche. — 5. Versuche von Guldberg-Waage. — 6. Versuche von Dulong. — 7. Versuche von Heinrich Rose. — 8. Analyse eines Gemenges der vier festen Salze mittels der Triadenlösung. — 9. Versuche von Malaguti. — 10. Periodische, Überschreitungs- und Adsorptionserscheinungen. — 11. Die fraktionierte Fällung. — 12. Zusammenfassung.

Einleitung.

Eine auffallende Erscheinung in der modernen chemischen Forschung ist das Zurücktreten des Affinitätsproblems. Unter dem Zeichen der chemischen Verwandtschaft sind zahllose Forschungen unternommen worden, die nebenher die bleibendsten Resultate lieferten; dem „Wesen der Affinität" ist man dadurch nicht näher getreten. Vor allem hat im Laufe der Zeiten die Affinität gar viele ihr zugeschriebenen Wirkungen und Äusserungen andern Ursachen abtreten müssen. Die Ausdehnung der Versuche über weitere Intervalle der Versuchsumstände (wie Temperatur und Druck) hat häufig die grösste Unbeständigkeit ihres Charakters an den Tag gelegt. Und was man einst als spezielle Eigenschaften der Affinität bezeichnete, musste nach und nach als eine nur innerhalb gewisser Grenzen gültige und von den Versuchsumständen im höchsten Grade abhängige Äusserung von gewissen Ursachen betrachtet werden, die, wenn uns noch unbekannt, doch sicherlich mit der alten Affinität wenig zu tun hatten.

Insbesondere gab es von jeher ein Problem, in welchem die Wirkungen der Affinität gewissermassen handgreiflich zutage traten. Das war die Erscheinung des doppelten Umtausches zwischen zwei Salzen, die zwei andere bilden. Ein Niederschlag dieser Vorstellungen ist uns durch Goethes: „Wahlverwandtschaften" für immer erhalten geblieben,

und in der Wissenschaft bemühte sich eine stattliche Reihe von Untersuchungen, an der Hand der Erscheinungen des doppelten Umtausches in das Geheimnis dieser Wahlverwandtschaften hineinzuleuchten.

Von allen Salzpaaren ist keines so oft auf seine Affinitäten geprüft worden, wie das Baryumsulfat und die Alkalicarbonate. Die folgende Neubearbeitung des alten Themas steht nicht auf dem Boden der Affinitätslehre, noch — wenigstens ausschliesslich — auf dem des Massenwirkungsgesetzes, sondern auf dem der heterogenen Gleichgewichte. Die Erscheinungen gehören in das Gebiet der reziproken Salzpaare und sollen wesentlich von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Die Versuche beschränken sich auf K_2CO_3 und K_2SO_4, weil bei den *Na*-Salzen Komplikationen eintreten können[1]).

1. Diskussion über die Stabilität von ($BaSO_4 + K_2CO_3$), resp. ($BaCO_3 + K_2SO_4$) laut bereits vorliegender Beobachtungen.

Bei reziproken Salzpaaren ist die erste Frage die, welches Salzpaar stabil ist.

a. In einer frühern Mitteilung[2]) habe ich gezeigt, wie man aus Schmelzversuchen den Schluss ableiten muss, dass bei höherer Temperatur nicht $BaSO_4 + K_2CO_3$, sondern $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System ist. Ein Rückschluss von diesen hohen Temperaturen auf gewöhnliche ist, wie dort bemerkt, unstatthaft, aber immerhin bot jene Tatsache einen gewissen Anhalt.

b. Ein zweites Kriterium liefert die Bildungswärme. Es beträgt[3]):

	Bildungswärme in Joule (= 239·1 kal.) von:		
$BaSO_4$	1414	$BaCO_3$	1186
K_2CO_3	1165	K_2SO_4	1442
	Summe 2579		2628

Das zweite Paar besitzt also eine um 49 Joule grössere Bildungswärme, es wird also auch nach dem Berthelotschen Prinzip das stabilere sein, wenn auch die Differenz der Wärmetönungen eine nur geringe ist.

c. Das letzte Kriterium wurde der Theorie des Löslichkeitsprodukts[4]) entnommen. Nach derselben ist, falls gesättigte Lösungen der beiden

---

[1]) Nämlich Bildung isomorpher Gemische. Vgl. Spring, Jahresber. 1885, 461 und 1886, 39; van't Hoff, Diese Zeitschr. **5**, 325 (1890); ferner Le Chatelier, Compt. rend. **118**, 550 (1894).

[2]) Diese Zeitschr. **38**, 302 (1901).

[3]) Ostwald, Grundriss, 3. Aufl. 1899, 268 ff.

[4]) van't Hoff und Reicher, Diese Zeitschr. **3**, 482 (1889).

reziproken Salzpaare vorliegen, und wir ferner annehmen, dass in der Lösung alles dissociiert ist, diejenige Lösung die stabilere, in der das Produkt aller Ionenkonzentrationen das geringere ist. Dieses Produkt ist bei beiden Salzpaaren $C_{Ba} . C^2_K . C_{SO_4} . C_{CO_3}$. Falls $BaSO_4 + K_2CO_3$ am Boden liegen, ist $C_{Ba} = C_{SO_4} = C_{BaSO_4}$ und $C_K = 2\,C_{CO_3} = 2\,C_{K_2CO_3}$. Liegen hingegen $BaCO_3 + K_2SO_4$ am Boden, so ist $C_{Ba} = C_{CO_3} = C_{BaCO_3}$ und $C_K = 2\,C_{SO_4} = 2\,C_{K_2SO_4}$. Mithin gelten für die beiden Salzpaare:

$$4\,C^2_{BaSO_4} . C^3_{K_2CO_3}, \text{ resp. } 4\,C^2_{BaCO_3} . C^3_{K_2SO_4}.$$

Nun ist bei 15° die Konzentration in g-Molen pro Liter der vier Salze die folgende:

1.	K_2SO_4	0·572[1])
2.	$K_2CO_3 . 2\,aq$	5·97[2])
3.	$BaSO_4$	$9{\cdot}3 . 10^{-6}$[1])
4.	$BaCO_3$	$9{\cdot}4 . 10^{-5}$[1]) (bei 16°)

Mithin beträgt das Löslichkeitsprodukt bei 15° für das Paar:

$(BaSO_4 + K_2CO_3 . 2\,aq)$	$(BaCO_3 + K_2SO_4)$
$4.184 . 10^{-8}$	$4.1{\cdot}65 . 10^{-9}$

Das Produkt ist also bei $(BaSO_4 + K_2CO_3 . 2\,aq)$ grösser, also ist dieses Salzpaar das labile. Bekanntlich sind aber bei Ableitung des Satzes vom Löslichkeitsprodukt gewisse Annahmen gemacht, die hier nicht zutreffen.

2. Direkte Prüfung der Stabilität.

Eine Bodenkörperlösung von K_2SO_4 und K_2CO_3 kann nicht bei derselben Temperatur sowohl mit $BaCO_3$ als auch mit $BaSO_4$ im Gleichgewicht bleiben[3]). Rührt man eine solche Lösung mit $BaSO_4$, die andere mit $BaCO_3$, deren Mengen kleiner sein müssen, als die der Kaliumsalze am Boden (molweise gemessen), so muss das eine Baryumsalz unverändert bleiben, das andere aber vollständig in das erstere übergehen[4]).

---

[1]) Die Löslichkeitsangaben sind der Tabelle 176, S. 517 ff. der 3. Aufl. der Landolt-Börnsteinschen Tabellen, herausgegeben von Börnstein und Meyerhoffer (Berlin 1905), entnommen. Siehe daselbst bei den einzelnen Salzen.

[2]) 100 g H_2O lösen vom $K_2CO_3 . 2\,aq$ bei 15° 110·1 g K_2CO_3 (interpoliert); die Dichte $d^{15°}_{15°}$ dieser Lösung ist nach Gerlach extrapoliert = 1·575 (vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabelle 116, S. 333).

[3]) Mit alleiniger Ausnahme, dass die Versuchstemperatur gerade die Umwandlungstemperatur der reziproken Systeme ist.

[4]) Eine Ausnahme findet nur dann statt, wenn beide *Ba*-Salze eine isomorphe Mischung bilden. Dann bleiben beide in dieser Mischung (als eine Phase).

Der Versuch war sehr schlagend. Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 100 g H_2O, 9 g K_2SO_4 und 119 g K_2CO_3. Zu der einen a. zugesetzt 4·9 g $BaCO_3$ zur zweiten b. 5·8 g $BaSO_4$. Diese Verhältnisse sind so gewählt, dass neben der bei $\pm 18^0$ gesättigten Lösung zurückbleiben in der ersten 1 Mol $K_2SO_4 : 1\,K_2CO_3 : {}^1/_2\,BaCO_3$, in der zweiten $1\,K_2SO_4 : 1\,K_2CO_3 : {}^1/_2\,BaSO_4$[1]). Es wurde dann bei dieser zwischen 16—20° schwankenden Zimmertemperatur gerührt. Dann wurde von Zeit zu Zeit eine Probe des Bodenschlamms ausgehoben, zunächst mit der Pumpe über Filter und Konus abgesogen, hierauf mit Wasser — von derselben Temperatur — so lange gewaschen, bis im Filtrat $BaCl_2$-Lösung keinen Niederschlag gab. Der Rückstand aus dem Filter wurde mit verdünnter HCl begossen, bis kein Schäumen entstand.

Im Versuch a. zeigte sich trotz viertägigen Rührens kein $BaSO_4$. Eine sehr kleine Menge, die beim Waschen entstand, rührt von der Veränderung des Systems (Übergang aus einer gesättigten in eine verdünnte Lösung) her. Auch durch Zusatz von HCl bildete sich eine Spur, die wohl von dem am Niederschlag anhaftenden K_2SO_4 herrührt.

Ganz anders verhielt sich b. Schon nach zwanzigstündigem Rühren entfernte die Salzsäure eine beträchtliche Menge $BaCO_3$, und nach vier Tagen war alles $BaSO_4$ in das Carbonat verwandelt. Wir können also folgern: Bei Zimmertemperatur ist $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System.

Es braucht wohl kaum hinzugefügt zu werden, dass das hier angewandte Kriterium in jedem Falle behufs Ermittlung des stabilen Systems zur Anwendung gelangen kann.

3. Löslichkeitsbestimmungen.

A. Die Isotherme für 25, 80 und 100°.

Die zu erwartende Form der Isotherme.

Vom stabilen Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$ müssen existieren die Bodenkörperlösungen von $BaCO_3 + K_2SO_4 + K_2CO_3$ und $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$. Die Bodenkörperlösung von $BaCO_3 + K_2SO_4$ ist wegen der Schwerlöslichkeit von $BaSO_4$ nicht zu erwarten.

Demgemäss hätten wir für eine Löslichkeitsisotherme, z. B. für 25°, folgendes Bild zu erwarten (siehe Fig. 1).

A ist die Löslichkeit von $K_2CO_3.aq$ für sich oder in Gegenwart von $BaCO_3$. Die beiden Löslichkeiten dürfen wegen der Schwerlöslich-

[1]) Im Versuch b war kein $K_2CO_3.aq$ am Boden. Doch genügte schon die hohe K_2CO_3-Konzentration der Lösung, um das $BaSO_4$ zu verwandeln.

keit des $BaCO_3$ gleichgesetzt werden. Durch Zusatz von K_2SO_4 gelangt man zu B, dem ersten Triadenpunkt mit den drei Bodenkörpern $K_2CO_3aq + BaCO_3 + K_2SO_4$. Durch Zusatz von $BaSO_4$ wird das K_2CO_3 aufgezehrt, und man gelangt über ein divariantes System BC mit $BaCO_3 + K_2SO_4$ als Bodenkörper nach C, wo der zweite Triadenpunkt auftritt mit $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ als Bodenkörpern. Verdünnt man die Lösung bei C, so gelangt man, falls $BaCO_3$ bei der Verdünnung zuerst verschwindet, auf CD, welche Kurve mit D der Löslichkeit von K_2SO_4 (bei Gegenwart von $BaSO_4$) abschliesst. Verschwindet jedoch bei der Verdünnung zuerst das K_2SO_4, so gelangt man auf Kurve CO, mit den Bodenkörpern $BaSO_4 + BaCO_3$. Diese Kurve ist es, auf der sich die Untersuchungen von Guldberg-Waage abspielen. Die Linie, die C mit dem Ursprung O geradlinig verbindet, drückt das Gesetz von Guldberg-Waage aus, wonach auf dieser Kurve $\frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2SO_4}} = \text{konst.}$ ist.

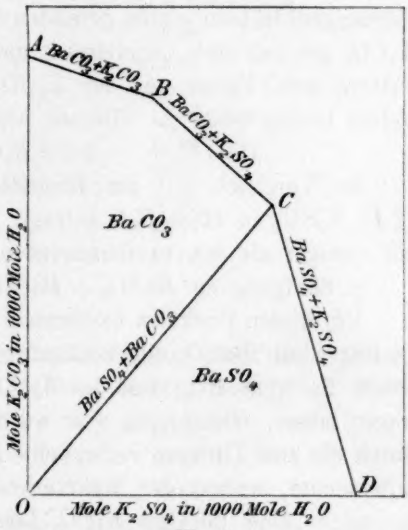


Fig. 1.
Die zu erwartende Form der Isotherme.

Die Voraussetzung dieses Diagramms ist die Unlöslichkeit von $BaSO_4$ und $BaCO_3$, die bei den hier in Betracht kommenden Fragen wohl angenommen werden darf.

B. Isotherme für 25°.

Die monovarianten Punkte A, B, C, D (Fig. 1).

a. Sättigung an $K_2CO_3 . 2aq$, Punkt A.

Reibt man mit einem Glasstab einen Tropfen übersättigter K_2CO_3-Lösung, so scheiden sich Kriställchen aus, die später zu schönen, rhombisch aussehenden Kristallen verwachsen. Mit absolutem Alkohol gewaschen und danach neben H_2SO_4 bei $\pm 20°$ getrocknet, bis dass die Kristalle gerade anfangen weiss zu werden, ergab sich $H_2O = 20{\cdot}98\%$ berechnet für $K_2CO_3 . 2aq$ $20{\cdot}67\%$. Die Löslichkeit des $K_2CO_3 . 2aq$ wurde zu $53{\cdot}2\%$ K_2CO_3 gefunden.

β. Sättigung an $K_2CO_3.2aq + BaCO_3 + K_2SO_4$, Punkt B.

Statt dieser Körper wurden einfach $K_2CO_3.2aq + K_2SO_4$ genommen und deren gemeinschaftliche Löslichkeit ermittelt. Wie zu erwarten, wird die Löslichkeit des K_2SO_4 sehr verringert. Angewandt 125 g einer etwas feuchten (7% H_2O) K_2CO_3 + 10 g K_2SO_4 + 100 g H_2O. Nach viertägigem Rühren wurde gefunden 53·1% K_2CO_3. Die Bestimmung des K_2CO_3 geschah stets titrimetrisch mit Methylorange als Indikator. Nach weitern zwei Tagen war der K_2CO_3-Gehalt = 53·13%. Der K_2SO_4-Gehalt betrug 0·023%. Hieraus berechnet sich in Molen:

1000 H_2O 147·8 K_2CO_3 0·051 K_2SO_4.

Im Vergleich mit der Einzellöslichkeit des K_2SO_4, die für 25° 12·47 K_2SO_4 in 1000 H_2O beträgt, ist hier die Löslichkeit des K_2SO_4 auf weniger als den zweihundertsten Teil gesunken.

γ. Sättigung an $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$, Punkt C.

Um diesen Punkt zu bestimmen, wurden zunächst gesättigte K_2SO_4-Lösungen mit $BaCO_3$ und konzentrierte K_2CO_3-Lösungen mit $BaSO_4$ gerührt. Es ergab sich, dass der K_2CO_3-Gehalt zwischen 17 und 20% betragen müsse. Gleichzeitig aber wurden die Glasgefässe angegriffen, wodurch die zum Titrieren verbrauchte HCl-Menge anstieg, wobei ich nicht untersuchte, worauf der Mehrverbrauch des HCl zurückzuführen ist. So zeigte eine 20%ige K_2CO_3-Lösung am ersten Tage titrimetrisch 19·99% K_2CO_3, am zweiten Tage 20·12%, am dritten Tage 20·18% und am zehnten Tage 20·71% K_2CO_3. Gefässe aus schwer schmelzbarem, böhmischem Glase litten ebenfalls — sie schillerten in allen Farben —, bis ich auf Anraten von Prof. Mylius, dem ich hierfür vielen Dank schulde, Flaschen aus der Kgl. Porzellanmanufaktur aus Berlin anwandte. Hierbei wurde auf das Rühren verzichtet, und die im Thermostaten bei 25° stehenden Flaschen täglich mehrmals durchgeschüttelt. Nachfolgend die Versuchsresultate.

Protokoll Nr. 856. Es wurde eine an K_2SO_4 gesättigte, 20%ige K_2CO_3-Lösung hergestellt. Zu diesem Behufe wurden 546 g H_2O + 70 g K_2SO_4 + 140 g K_2CO_3 zusammengebracht, und zwar wurde hierbei zuerst das K_2SO_4 in Wasser gelöst und hierauf das K_2CO_3 zugesetzt. K_2SO_4 fällt in fester Form aus, und in einigen Tagen ist Sättigung erreicht. Das K_2CO_3 zuerst zu lösen ist schlecht angebracht, es dauert dann sehr lange, bis sich die Lösung an K_2SO_4 sättigt. (Dass diese Lösung 20% K_2CO_3 enthält, war aus andern Versuchen bekannt.) Die Lösung titriert, ergab 19·96% K_2CO_3. Nun wurden zugesetzt 100 g $BaSO_4$ + 30 g $BaCO_3$. Wiewohl letzterer Körper von selbst entsteht, wurde er doch von vornherein zugesetzt, weil es sich gezeigt hatte,

dass die Umsetzung dann rascher verläuft, und dass auch keine später zu besprechenden Überschreitungserscheinungen auftreten. Nach dem Zusatz wurden von Zeit zu Zeit Pipettierungen vorgenommen, deren Datum und Resultate nachstehend verzeichnet sind:

Tage seit dem Beginn	% K_2CO_3 in der Lösung
0	19·96
17	19·89
27	19·72
40	19·59
70	19·10
94	18·92
125	18·85
142	18·87
173	18·79
252	18·76
305	18·78

Hierauf wurde die Lösung, die sich offenbar nicht mehr änderte, abgegossen und versetzt mit je $^1/_{10}$ Mol von $BaSO_4$, $BaCO_3$ und K_2SO_4.

362	18·47
371	18·44
384	18·46

Bei einem zweiten Versuch (Protokoll Nr. 912β) wurde von einer wieder an K_2SO_4 gesättigten, 17%igen K_2CO_3-Lösung ausgegangen. In rund 500 g der Lösung wurden zugesetzt je $^2/_{10}$ Mole $BaSO_4$, $BaCO_3$ und K_2SO_4. Es wurde nun gefunden:

Tage seit dem Beginn	% K_2CO_3 in der Lösung
0	17·0
12	17·05
19	17·12
33	17·18
47	17·25
64	17·25
95	17·38

Die Lösung wurde abgegossen und von neuem mit je $^1/_{10}$ Mol $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$ beschickt:

129	17·38
143	17·59
217	17·81

Der richtige Wert für die Sättigung sollte also in der Mitte zwischen 18·4% und 17·8% K_2CO_3 liegen. Daher wurde (Protokoll Nr. 912α) von $\pm$ 500 g einer an K_2SO_4 gesättigten, etwa 18%igen K_2CO_3-

Lösung ausgegangen, nachdem derselben je $^2/_{10}$ Mole $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$ zugesetzt worden waren. Die Titrierungen ergaben:

Tage seit dem Beginn	% K_2CO_3 in der Lösung
1	17·87
7	17·96
21	18·01
35	18·03
83	18·03
131	18·10
205	18·07 [1])

Lösung abgegossen, versetzt mit je $^1/_{10}$ Mol $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$.

271	18·17
292	18·17

Der Mittelwert zwischen dem absteigenden Versuch 856 (18·46%) und dem ansteigenden 912 α (18·17%) liegt bei 18·3% K_2CO_3. Der dazugehörige K_2SO_4-Wert wurde nicht direkt ermittelt, sondern aus einer früher bestimmten Kurve (vgl. Tabelle 2, Seite 523) entnommen. Derselbe ist etwa ca. 2·5% K_2SO_4. Demnach wäre als die Zusammensetzung der Lösung 18·3% K_2CO_3 und 2·5% K_2SO_4.

Als mir später die absorbierenden Wirkungen des $BaSO_4$ bekannt wurden (vgl. Kapitel 10), ergab sich die Notwendigkeit einer genauen Neubestimmung des Punktes, und zwar mit wesentlich geringern Mengen $BaSO_4$ am Boden. Zudem wurde neben dem K_2CO_3 auch jedesmal das K_2SO_4 bestimmt, was vorher bedauerlicherweise unterlassen worden war. Die Analysenreihen (Seite 519) sind also recht unvollkommen, und ich habe sie nur stehen lassen, um ein Bild von der Langsamkeit der Reaktion, sowie von der recht grossen Genauigkeit der titrimetrischen Methode zu geben.

Es wurde (Protokoll-Nr. 1122) eine Lösung von etwa 18·3% K_2CO_3 und 2·5% K_2SO_4 in zwei Porzellankölbchen, die etwa 40 ccm fassten, eingefüllt und zur erstern hinzugesetzt: 2 g $BaCO_3$, 6 g K_2SO_4, $2^1/_2$ g $BaSO_4$; zur zweiten: 2 g $BaCO_3$, 2 g K_2SO_4, 8 g $BaSO_4$. Folgende Tabelle 1 (Seite 521) zeigt den Verlauf der Reaktion.

1122 I — mit wenig $BaSO_4$ und viel K_2SO_4 — hat sich schon in den ersten 14 Tagen eingestellt, um danach konstant zu bleiben. Ganz anders verhält sich 1122 II mit viel $BaSO_4$ und wenig K_2SO_4.

[1]) Der Anstieg des Titers über den Gleichgewichtswert 17·81% (Seite 521) ist wohl wieder auf Adsorption zurückzuführen.

Tabelle 1.

Tage seit Beginn	1122 I		1122 II	
	% K_2CO_3	% K_2SO_4	% K_2CO_3	% K_2SO_4
0	18·3	2·5	18·3	2·5
14	17·85	2·494	18·14	2·40
27	17·88	2·498	18·09	2·437
71	17·81	2·485	17·88	2·454

Hier hat das $BaSO_4$ anfangs offenbar K_2SO_4 aus der Lösung adsorbiert. Dementsprechend ist der K_2CO_3-Gehalt grösser als im Parallelversuch 1122 I. Mit der Zeit gibt jedoch das $BaSO_4$ das adsorbierte K_2SO_4 wieder von sich, und nach 71 Tagen ist die Gleichheit mit der ersten Lösung fast erreicht. Gleichzeitig ist dieser Versuch ein Beweis dafür, dass zwischen $BaSO_4$ und K_2SO_4 weder Doppelsalze, noch isomorphe Gemische bestehen, sonst müssten beide Lösungen verschieden zusammengesetzt sein. Und zwar müsste etwa bei Existenz eines Doppelsalzes die Lösung 1122 II weniger K_2SO_4 aufweisen als 1122 I, während sich in Wirklichkeit beide Grössen bis auf $1^1/_2$ % genähert haben. Aus der letzten Zahl bei 1122 I berechnet sich für die Löslichkeit von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ bei 25°:

$$1000\,H_2O \qquad 29{\cdot}1\,K_2CO_3 \qquad 3{\cdot}22\,K_2SO_4.$$

Das Verhältnis $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ ist $= 9{\cdot}03$.

δ. Sättigung an K_2SO_4, Punkt *D*.

Gefunden wurde bei 25° 10·76 % K_2SO_4 oder 1000 Mole H_2O, 12·47 Mole K_2SO_4, in fast absoluter Übereinstimmung mit Trevor[1]).

C. Isotherme für 25°.

Die divarianten Kurven *BC* ($BaCO_3 + K_2SO_4$) und *CD* ($BaSO_4 + K_2SO_4$) (Fig. 1.)

In dem monovarianten Punkte *C* mit den drei Bodenkörpern $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ müssen drei divariante Kurven einmünden, mit je zweien der obigen drei Bodenkörper. Da die Temperatur konstant ist, haben die drei divarianten Systeme auch nur eine einzige Freiheit, werden also durch Kurven dargestellt. Von diesen drei Kurven wollen wir an dieser Stelle zwei betrachten, nämlich die mit den Bodenkörpern $BaCO_3 + K_2SO_4$ (Kurve *BC*) und mit $BaSO_4 + K_2SO_4$ (Kurve *CD*). Die dritte mit den Bodenkörpern $BaSO_4 + BaCO_3$ (Kurve *CO*),

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 468 (1891).

die wir die Guldberg-Waagesche Kurve nennen wollen, wird weiter unten, im Zusammenhang mit Bestimmungen bei anderer Temperatur, besprochen werden.

Theoretisch sollte bei C wegen des Wechsels der Bodenkörper ein Knick auftreten. In Wirklichkeit ist dieser Knick wegen der verschwindend geringen Löslichkeit von $BaCO_3$ und $BaSO_4$ gleich Null und die Kurve BD ganz kontinuierlich.

Genauer betrachtet stellt die Kurve BD nichts anderes dar, als die Löslichkeit des K_2SO_4 (Punkt D) bei stetig wachsendem Gehalt an K_2CO_3 (Kurve DB) und schliesslich Löslichkeit von $K_2SO_4 + K_2CO_3.2aq$ (Punkt B). Demgemäss wurde diese Kurve so bestimmt, dass wechselnde Mengen von K_2SO_4 in Wasser aufgelöst wurden, hierauf K_2CO_3 zugesetzt und das Gleichgewicht abgewartet wurde. Das K_2CO_3 verdrängt das K_2SO_4 aus der Lösung, und die Verhältnisse waren so gewählt, dass jedesmal K_2SO_4 als Bodenkörper vorlag[1]).

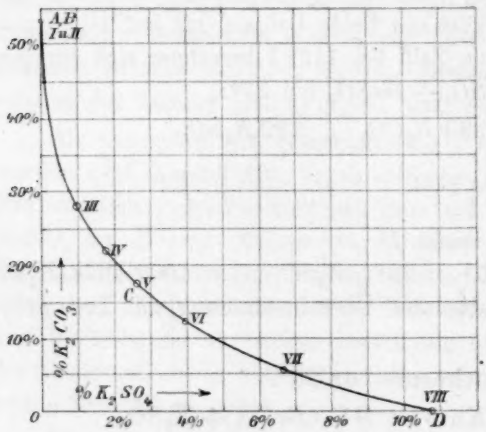


Fig. 2.
%-Gehalte der K_2CO_3—K_2SO_4-Lösungen.

In Fig. 2 sind die Verhältnisse dargestellt. Als Ordinaten sind die % K_2CO_3, als Abszissen die % K_2SO_4, letztere der bessern Übersicht halber mit 5 multipliziert, aufgetragen. A und B, Sättigung an $K_2CO_3.2aq$, resp. $K_2CO_3.2aq + K_2SO_4$ fallen zusammen, da sie um sehr wenig voneinander differieren. Von B aus erstreckt sich die Kurve BD, die Lösungen darstellt, die an K_2SO_4 gesättigt sind und immer weniger K_2CO_3 enthalten, in D ist nur noch K_2SO_4 vorhanden. Punkt C ist besonders markiert. Oberhalb dieses Punktes ist $BaCO_3$ vorhanden, unterhalb also auf CD, $BaSO_4$.

Die der Fig. 2 beigeschriebenen Punkte wiesen folgende Konzentrationen auf, gegeben in Prozenten der Lösung.

---

[1]) Einige dieser Versuche waren in früherer Zeit mit Glasgefässen unter Rühren gemacht. Bei der kurzen Zeit, die hier die Gleichgewichtseinstellung beansprucht, wird man den Angriff auf die Gefässe vernachlässigen können.

Tabelle 2.

Nr. in der Figur	Protokoll-Nr.	% K_2CO_3	% K_2SO_4
I	643	53·2	—
II	627	53·1	0·023
III	805	28·5	0·886
IV	642	22·1	1·72
V	1122 I	17·81	2·485
VI	652	12·6	3·92
VII	655	5·85	6·76
VIII	687	—	10·76

D. Löslichkeit von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ bei 80°.

Die Verhältnisse, die bei 25° herrschen, und die durch Fig. 1 (S. 517) wiedergegeben wurden, sind auch bei irgend einer andern Temperatur zu erwarten, falls bei derselben keine Doppelsalzbildung zwischen $BaSO_4$ und K_2SO_4 vorliegt. Ich habe als zweite Temperatur 80° gewählt, jedoch nicht die ganze Isotherme festgelegt, sondern mich damit begnügt, den Punkt C (Fig. 1) bei 80° zu bestimmen.

Vorläufige Bestimmungen hatten gezeigt, dass beim Sättigungspunkt etwa 15·4 % K_2CO_3 und rund 7 % K_2SO_4 vorhanden sind (letztere Zahl schwankte etwas). Demgemäss wurde ein Doppelversuch angestellt (Prot.-Nr. 1150 A und B) mit einer K_2CO_3-reichern und -ärmern Lösung.

1150 A. Angewandt: 232·5 g H_2O + 24 g K_2SO_4 + 45·6 g K_2CO_3

1150 B. Angewandt: 232·5 g H_2O + 24 g K_2SO_4 + 48 g K_2CO_3.

Nach einigen Tagen titriert enthielten die Lösungen:

1150 A: 14·62 % K_2CO_3 1150 B: 15·53 % K_2CO_3

Um nun wieder festzustellen, ob ein Doppelsalz zwischen $BaSO_4$ und K_2SO_4 auftritt, erhielt die eine Lösung einen Überschuss von $BaSO_4$, die andere einen solchen von K_2SO_4. Es wurde versetzt:

1150 A mit: 6 g $BaCO_3$ + 10 g $BaSO_4$ + 2 g K_2SO_4

1150 B mit: 2 g $BaCO_3$ + 4 g $BaSO_4$ + 15 g K_2SO_4

Die Porzellanflaschen wurden täglich mehrmals geschüttelt und zeigten folgenden Gang. Tabelle 3.

Tage seit Beginn	1150 A		1150 B	
	% K_2CO_3	% K_2SO_4	% K_2CO_3	% K_2SO_4
0	14·62	—	15·53	—
14	14·66	—	15·33	—
24	14·60	7·50	15·35	7·10
43[1])	14·69	—	15·37	—
58	14·67	7·36	15·32	7·03
119	14·74	7·35	15·33	7·09

[1]) Hier wurde, um das Anwachsen des K_2CO_3 in A zu beschleunigen, dann 3 g $BaCO_3$ zugesetzt (parallel zu B 2 g $BaCO_3$).

Wie in dem entsprechenden Versuch bei 25° zeigte sich auch hier der Versuch mit überschüssigem $BaSO_4$ als der von langsamerer Einstellung. 1150 B hat dagegen bald das Gleichgewicht erreicht. Wir wählen daher 1150 B: Löslichkeit von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ bei 80° = 15·33 % K_2CO_3 und 7·1 % K_2SO_4, abgerundet:

$$1000\,H_2O \qquad 25{\cdot}74\,K_2CO_3 \qquad 9{\cdot}46\,K_2SO_4$$

Ein Doppelsalz scheint auch hier nicht zu existieren, denn die Lösung *A* nähert sich fortwährend der Lösung *B*. Da das Ende dieser Bewegung nicht abgewartet werden konnte, so musste noch auf einem andern Wege der Beweis gegen die Existenz eines Doppelsalzes erbracht werden. Dazu wurde ein Löslichkeitsversuch von K_2SO_4 bei Anwesenheit von $BaSO_4$ bei 83° angestellt. Bei dieser Temperatur fand Mulder 18·3 % K_2SO_4. Es wurden (Prot.-Nr. 1169) 18 g K_2SO_4 und 75 g H_2O bei 83° eine Stunde lang gerührt, dann 2 g K_2SO_4 fein gepulvert zugesetzt und schliesslich 5 g $BaSO_4$ zugesetzt. Die erste Pipettierung nach zwei Tagen Rührzeit ergab 17·6 % K_2SO_4, nach erneutem Zusatz von 15 g $BaSO_4$ und weiterm viertägigen Rühren war die Konzentration 17·5 % K_2SO_4, wobei sich also deutlich die adsorbierende Kraft des $BaSO_4$ zeigt. Nach weiterm fünftägigen Rühren stieg die Konzentration auf 18·26 %, und nach neuen sechs Tagen war sie 18·16 %. Der Mittelwert der beiden letzten Bestimmungen ist 18·2 % (Mulder 18·3 %). Obwohl nun diese Bestimmung keineswegs als Präzisionslöslichkeitsbestimmung zu betrachten ist, so zeigt sie doch deutlich, dass Anwesenheit von $BaSO_4$ die Konzentration des K_2SO_4 anfangs herabdrückt — von 18·3 auf 17·5 % —, nach erreichtem Gleichgewicht tritt jedoch wieder die reine Löslichkeit des K_2SO_4 auf, es existiert also kein Doppelsalz zwischen beiden Salzen.

In einem schon früher erwähnten Versuch (Prot.-Nr. 1032, S. 523) war mit grössern Mengen der festen Salze gearbeitet worden. Nach zweieinhalbmonatlichem Stehen — in einer Silberflasche — war dort gefunden worden 15·38 % K_2CO_3. Dr. R. J. Meyer hatte die Liebenswürdigkeit, eine gewichtsanalytische Bestimmung des CO_2 vorzunehmen. Er fand 4·956 % CO_2, entsprechend 15·58 % K_2CO_3. Diese Lösung hatte demnach wohl etwas CO_2 absorbiert, deren kleine Menge aber die Zusammensetzung der Lösung nicht merklich beeinflussen konnte.

E. Löslichkeit von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ bei 100°.

Auf Grund von Extrapolation und Vorversuchen wurden schliesslich folgende drei Versuche in Porzellangefässen angesetzt (Prot.-Nr. 1181 B, C und D) 247½ g H_2O mit 27·5 g K_2SO_4 versetzt. Darin auf-

gelöst:

1181 B:	47½ g	K_2CO_3
C:	42½ g	„
D:	35 g	„

Nun wurden zu den Lösungen hinzugesetzt 25 g K_2SO_4, 10 g $BaSO_4$, 8 g $BaCO_3$ (zu D wurden des raschern Anstiegs wegen 12 g $BaCO_3$ hinzugefügt). Wie man sieht, war dafür gesorgt, dass überall ein Überschuss von K_2SO_4 vorhanden war, die Existenzmöglichkeit eines Doppelsalzes wurde also nicht weiter verfolgt.

Tabelle 4.

1181 B			1181 C			1181 D		
Tage seit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	Tage seit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	Tage seit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4
2	13·73	—	1	13·45	—	1	10·68	—
5	13·71	—	20	13·47	—	4[2])	11·11	—
14	13·77	9·04	34[1])	13·46	9·51	13	11·69	—
79	13·62	9·42	76	13·58	9·43	64	12·83	9·81

Wie man namentlich am K_2SO_4-Gehalt sieht, erreichen sich B und C nach etwa 80 Tagen. D ist offenbar noch nicht im Gleichgewicht, und entsprechend dem noch zu tiefen K_2CO_3-Gehalt ist die K_2SO_4-Konzentration eine zu hohe. Als Mittelwert wählen wir 13·6 % K_2CO_3 und 9·42 % K_2SO_4, demnach:

$$1000\,H_2O \qquad 23{\cdot}0\,K_2CO_3 \qquad 12{\cdot}65\,K_2SO_4\,^3).$$

F. Die Kurve von Guldberg-Waage, divariantes System ($BaSO_4 + BaCO_3$), Kurve CO (Fig. 1).

Die genaue Festlegung dieser Kurve bot anfangs erhebliche Schwierigkeiten, die ich erst im Laufe der Zeit überwinden lernte. Es wird nicht ganz ohne Interesse sein, hier auf diese Schwierigkeiten näher einzugehen.

Die Bestimmungen wurden ganz wie die entsprechenden Versuche von Guldberg und Waage ausgeführt. Man ging von einer verdünnten K_2SO_4-Lösung aus, die, sagen wir a Mole K_2SO_4 auf 1000 Mole H_2O enthielt. Diese Lösung wurde mit $BaCO_3$ versetzt. Gleichzeitig wurde eine K_2CO_3-Lösung von ebenfalls a Molen K_2CO_3 auf 1000 Mole

[1]) Zu C zugesetzt 10 g $BaCO_3$ zur Beschleunigung der Reaktion.

[2]) Zu D zugesetzt 8 g $BaCO_3$ zur Beschleunigung der Reaktion.

[3]) Eine nach Beendigung dieser Versuche vorgenommene Kontrolle der HCl ergab einen um etwa ¾ % höhern Titer derselben. Ich habe diese Korrektur als zweifelhaft nicht angebracht. Der Wert 13·6 % bleibt aber mit dieser Unsicherheit behaftet, wozu noch die Schwankungen der Siedetemperaturen infolge des variablen Barometerstandes hinzutreten.

H_2O mit $BaSO_4$ versetzt, und nun wurden — etwa bei 25° — die beiden Flaschen pipettiert, das K_2CO_3 titriert und das K_2SO_4 im Titrat gewichtsanalytisch ermittelt. Der Versuch war beendet, wenn von beiden Seiten her die gleiche Lösung erreicht war. Die Richtigkeit der Bestimmung lag darin, dass die Summe von $K_2CO_3 + K_2SO_4$, also $\Sigma k_2 = a$ sein musste.

Die sehr langsame Einstellung machte es zunächst unmöglich, in Glasgefässen oder mit gläsernen Röhren zu arbeiten. Ich wandte daher die schon erwähnten Porzellangefässe oder solche aus Feinsilber an. Auf das Rühren habe ich hierbei verzichtet. Vielleicht hätten aber hier Rührer aus Porzellan oder Feinsilber gute Dienste geleistet und die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigt. Jedenfalls bot das Arbeiten ohne Rühren eine Gewähr dafür, dass weder Wasser verdampfen, noch solches aus der Luft angezogen werden konnte.

Die Salze, die zur Anwendung gelangten, waren die gewöhnlichen besten Präparate von Kahlbaum. $BaSO_4$ und $BaCO_3$, die technisch durch Neutralisieren des Oxyds hergestellt werden, wurden auf meinen Wunsch von Herrn Kahlbaum freundlichst mit besonderer Sorgfalt hergestellt, indem die Neutralisation in silbernen Gefässen bewerkstelligt wurde. Einen Beweis für die Reinheit des $BaSO_4$ ergab folgender Versuch. 20 g $BaSO_4$ wurden mit 35 g H_2O in einem kleinen Porzellankölbchen während 130 Tage bei täglichem Schütteln einer Temperatur von 100° (im Wasserbade) ausgesetzt. Nach dieser Zeit zeigte die filtrierte Lösung keine Spur von Alkalinität und gab auch mit $BaCl_2$ keinerlei Niederschlag.

Die Salze waren aber alle wasserhaltig, und anfangs entfernte ich dieses Wasser durch genügend langes Erhitzen im Luftbad. Später erkannte ich aber, dass hierbei das K_2CO_3, offenbar durch die Flammengase, sich, wenn auch in sehr geringem Masse, verwandelt. Wenigstens ergab dann die Analyse die Anwesenheit eines in HCl unlöslichen Niederschlags mit $BaCl_2$, der etwa 1 ‰ des angewandten K_2CO_3 war. Daraufhin wurden die Salze nicht mehr getrocknet, sondern deren Wassergehalt bestimmt und in Rechnung gebracht.

Bevor ich die adsorbierenden Wirkungen des $BaSO_4$ und des $BaCO_3$ kannte, arbeitete ich mit grossen Mengen dieser Salze, um das Gleichgewicht schneller zu erreichen. Als ich hiernach kleinere Mengen der *Ba*-Salze anwandte, musste ich darauf bedacht sein, dass die zugesetzten Mengen auch wirklich zur Umsetzung genügten. War z. B. zu einer grossen Menge K_2SO_4-Lösung $BaCO_3$ zugefügt worden, so geht die Reaktion nicht etwa bis zum vollständigen Verschwinden des $BaCO_3$

vor sich. Sie hört vielmehr schon früher auf, resp. ihre Geschwindigkeit wird eine sehr kleine, vielleicht weil das $BaSO_4$ den Rest von $BaCO_3$ umkrustet. Umsomehr muss aber genügend $BaCO_3$ zur Bildung des nötigen K_2CO_3 vorhanden sein. Diesem Dilemma entging ich dadurch, dass ich die Reaktion nicht in den beiden ursprünglichen Lösungen sich bis zu Ende vollziehen liess, sondern dieselben jedesmal durch zwei neue ersetzte, deren Anfangskonzentrationen mit den Endkonzentrationen der beiden ersten Lösungen identisch waren. Ein Zahlenbeispiel wird diesen Hergang verständlicher machen. War etwa das schliessliche Gleichgewicht bei einer Lösung $\Sigma K_2 = 10$ festzustellen, so wurde eine Lösung von 10 Molen K_2CO_3 auf 1000 Mole H_2O mit etwas $BaSO_4$ und eine zweite Lösung mit 10 Molen K_2SO_4 auf 1000 Mole H_2O mit etwas $BaCO_3$ zusammengebracht. Nach einiger Zeit wurden beide Lösungen titriert. Die K_2CO_3-Bestimmung genügte zur Feststellung der Konzentration wegen der Gleichung $K_2CO_3 + K_2SO_4 = 10$. Die erste Lösung ergab sich beispielsweise zu $9\,K_2CO_3 + 1\,K_2SO_4$, die zweite zu $2\,K_2CO_3 + 8\,K_2SO_4$. Nun wurden zwei neue Lösungen hergestellt, die eine von $9\,K_2CO_3 + 1\,K_2SO_4$, die zweite von $2\,K_2CO_3 + 8\,K_2SO_4$, die erste wieder mit etwas $BaSO_4$, die zweite mit etwas $BaCO_3$ zusammengebracht. Nach festgestelltem Fortschritt der Reaktion wurden dieselben durch zwei neue Lösungen ersetzt usw., bis schliesslich das Gleichgewicht erreicht war.

Die Herstellung dieser Lösungen aus festem K_2CO_3 und K_2SO_4 war wegen des veränderlichen Wassergehalts von K_2CO_3 eine etwas mühselige Arbeit. Es wurde daher folgendermassen verfahren. Man stellte sich ein für allemal eine grössere Quantität einer Lösung von $10\,K_2CO_3$, resp. $10\,K_2SO_4$ auf $1000\,H_2O$ dar[1]). Durch Zusammengiessen gewogener Quantitäten dieser Lösungen konnte dann ersichtlicherweise jedes beliebige Verhältnis zwischen K_2CO_3 und K_2SO_4 hervorgerufen werden, wobei ΣK_2 immer gleich 10 blieb.

a. Zwei Guldberg-Waagesche Punkte bei 25°.

1. $\Sigma K_2 = 11{\cdot}17$.

Dieser Versuch war zu einer Zeit angesetzt worden, als noch nicht die zum Schluss besprochene Arbeitsmethode in allen Einzelheiten durchgearbeitet war.

Prot.-Nr. 1017. Ausgegangen wurde von einer Lösung $1000\,H_2O$, $10{\cdot}17\,K_2CO_3$, $1\,K_2SO_4$ = Nr. 1017 I, in dieser Lösung ist $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} =$

[1]) Beide Lösungen wurden in Porzellanflaschen aufbewahrt.

10·17, und einer Lösung 1000 H_2O, 10·67 K_2CO_3, 0·5 K_2SO_4 = Nr. 1017 II, in dieser Lösung ist $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 21{\cdot}34$.

Vorversuche hatten bereits ergeben, dass der gesuchte Punkt zwischen den beiden Konzentrationen liegen müsse. 1017 I und II, deren Mengen je 900 g betrugen, wurden mit je $^1/_{10}$ g-Mol $BaSO_4 + BaCO_3$ versehen. Der Zusatz beider *Ba*-Salze zu jeder Lösung erfolgte grundsätzlich, um gewisse Übersättigungserscheinungen, die später besprochen werden, von vornherein auszuschliessen. Nach zehn Tagen ergab:

1017 I:	7·32 %	K_2CO_3	und	0·644 % K_2SO_4
1017 II:	7·43 %	„	„	0·534 % „

In Molekeln umgerechnet ergibt dies für:

I.	100 H_2O	10·4 K_2CO_3	0·72 K_2SO_4	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 14{\cdot}34$
II.	1000 H_2O	10·5 K_2SO_4	0·60 K_2SO_4	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 17{\cdot}56$

Wie man sieht, bewegen sich beide Lösungen gegeneinander. Abweichend von dem sonst geübten Verfahren werden dann beide Lösungen nebst Bodenkörpern zu einer einzigen vereinigt und dieselbe von Zeit zu Zeit analysiert.

Tabelle 5.

Tage seit dem Zusammengiessen	% K_2CO_3	% K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	—	—	—	—
7	7·391	0·5572	11·09	16·71
58	7·375	0·5801	11·09	16·03
162	7·360	0·5861	11·08	15·81
232	7·352	0·6023	11·09	15·38

Hiermit war die Lösung erschöpft. Man sieht den K_2CO_3-Gehalt regelmässig abnehmen, den K_2SO_4-Gehalt regelmässig ansteigen, beides auch eine Gewähr für die Zuverlässigkeit der analytischen Methoden. Wenn die ΣK_2 niemals den Wert von 11·17 erreichte, so habe ich Gründe dafür anzunehmen, dass bei der Bereitung der K_2CO_3-Lösung ein kleiner Fehler unterlaufen war, und demgemäss werde ich hier $\Sigma K_2 = 11{\cdot}1$ setzen. Der untere Grenzwert für $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ ist 14·34 (vgl. oben). Da es nicht sicher ist, ob die Lösung sich demselben nicht noch mehr genähert hätte, so will ich vorsichtshalber den Endwert $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 15$ setzen.

Wir haben also schliesslich:

$\Sigma K_2 = 11{\cdot}1$ $\quad$ % $K_2CO_3 = 7{\cdot}35$ $\quad$ % $K_2SO_4 = 0{\cdot}602$

1000 H_2O $\quad$ 10·41 K_2CO_3 $\quad$ 0·676 K_2SO_4 $\quad$ $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 15$

2. $\Sigma K_2 = 4{\cdot}0$.

Auch bei dieser Bestimmung wurde nicht streng nach dem oben entwickelten Schema gearbeitet.

Vorversuche (Prot.-Nr. 1095 und 1097) hatten ergeben, dass der Wert des Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ zwischen 14·7 und 22·1 liegt. Nunmehr wurde (Prot.-Nr. 1110) eine zwischenliegende Lösung hergestellt, immer mit $\Sigma K_2 = 4$ und mit dem Quotienten 18·77. Etwa 1000 g dieser Lösung wurden mit 34·9 g $BaSO_4$ + 29·5 g $BaCO_3$ (0·15 g-Mole) versetzt. Die Lösung zeigte folgenden Gang.

Tabelle 6.

Tage seit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	2·83	—	—	18·77
13	2·83	0·1831	3·996	19·5
67	2·834	0·1636	3·980	21·8
142	2·839	0·1654	3·991	21·6

Die Lösung war dann erschöpft. Der K_2SO_4-Gehalt zeigt zum Schluss eine Tendenz zum Zunehmen, vielleicht ist das auf das Aufhören der Adsorption zurückzuführen.

In einem zweiten Versuch (Prot.-Nr. 1103) wurde von einer Lösung mit dem Quotienten 14·6 ausgegangen und wieder zu etwa 1000 g der Lösung 0·75 Mole $BaSO_4$ und $BaCO_3$ zugesetzt.

Tabelle 7.

Tage seit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	—	—	—	14·6
10	2·807	0·2312	4·018	15·3
24	2·838	0·1858	4·012	19·3
78	2·855	0·1686	4·015	21·3
153	2·851	0·1726	4·015	20·8

Auch bei Nr. 1103 zeigt der K_2SO_4-Gehalt eine Tendenz zum Zunehmen, was wohl wieder auf das Aufhören der Absorption zurückzuführen ist. Bei der Kleinheit des K_2SO_4-Gehaltes ist der Quotient gegen Versuchsfehler sehr empfindlich. Jedenfalls ist der K_2CO_3-Gehalt konstant geworden und etwas höher als bei Nr. 1110. Wir entgehen diesen Unsicherheiten wieder, wenn wir $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 21$ setzen. Als Analysenwert nehmen wir den letzten Wert von Nr. 1103, also:

$\Sigma K_2 = 4$, $\%\ K_2CO_3 = 2{\cdot}85$, $\%\ K_2SO_4 = 0{\cdot}173$,

$1000\ H_2O$, $3{\cdot}83\ K_2CO_3$, $0{\cdot}184\ K_2SO_4$, $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 21$.

β. Zwei Guldberg-Waagesche Punkte bei 80°.

1. $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$.

Vorversuche hatten bezüglich dieses Punktes ergeben, dass die gesuchte Konzentration bei ungefähr 5 % K_2CO_3 liegt. Ich teile die Versuche nicht im einzelnen mit, da sie durch Adsorptionserscheinungen und durch das vorherige Trocknen der Substanzen entstellt sind.

Schliesslich wurde (Protokoll-Nr. 1113 A) von der Lösung $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$ mit 5·00 % K_2CO_3 und 1·23 % K_2SO_4 ausgegangen. Zu 40 g dieser Lösung wurden $2^1/_2$ g $BaSO_4$ + 2 g $BaCO_3$ gesetzt. Die Lösung konnte sich nach beiden Richtungen hin bewegen. Das Resultat war:

Tabelle 8.

Tage mit Beginn	$\%\ K_2CO_3$	$\%\ K_2SO_4$	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	5·00	1·23	(8·3)	5·124
23	4·867	1·387	8·295	4·425
42	4·887	1·387	8·324	4·44

Die Konstanz des K_2SO_4-Wertes beweist, dass die Lösung im Gleichgewicht ist, wir haben also $\Sigma k_2 = 8{\cdot}3$, $\%\ K_2CO_3 = 4{\cdot}88$, $\%\ K_2SO_4 = 1{\cdot}39$; $1000\ H_2O$, $6{\cdot}79\ K_2CO_3$, $1{\cdot}53\ K_2SO_4$; $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 4{\cdot}4$.

2. $\Sigma K_2 = 4$.

Protokoll-Nr. 1136 und 1145. Diese beiden Versuche wurden in zwei Porzellanflaschen von je etwa 300 ccm Inhalt vorgenommen. Die Flaschen waren kugelförmig mit einem langen und sehr schmalen (7—8 mm) Hals. Sie eigneten sich wegen ihrer grössern Kapazität viel besser für diese Versuche, als die oben erwähnten kleinern Flaschen mit etwa 40 ccm Fassungsraum, die bloss eine zweimalige Titrierung ermöglichten, und deren Hals auch unnötigerweise viel zu weit war.

Ausgegangen wurde (Protokoll-Nr. 1136) von einer $\Sigma K_2 = 4$-Lösung mit 2·568 % K_2CO_3 und 0·5139 % K_2SO_4, beide berechnet. In der Tabelle sind die berechneten Werte eingeklammert[1]). Zu etwa 300 g der Lösung wurden zugesetzt $^1/_2$ g $BaSO_4$ + 8 g $BaCO_3$. Den Verlauf der Reaktion zeigt folgende Tabelle.

[1]) Nach Herstellung der Mischungen wurde stets eine Titrierung gemacht, obwohl die Kontrolle wegen des grossen K_2CO_3-Gehalts — gegenüber dem K_2SO_4 — nicht sehr genau ist.

Tabelle 9.

Tage mit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	(2·568)	(0·5139)	(4·00)	(6·30)
18	2·522	0·5856	4·015	5·428
55	2·498	0·6008	3·999	5·246
77	2·502	0·6075	4·011	5·189

Der Gegenversuch enthielt 260 g einer Lösung von 2·480 % K_2CO_3 und 0·6252 % K_2SO_4, zu der hinzugesetzt wurde: 5 g $BaSO_4$ + 4 g $BaCO_3$. Den Verlauf zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 10.

Tage mit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	(2·480)	(0·6252)	(4·00)	(5·00)
26	2·490	0·6273	4·017	5·00
48	2·484	0·6200	4·002	5·05

Der letzte Versuch ist nicht sehr prägnant, und zwar deshalb, weil dessen Anfangslösung sich von der Endlösung zu wenig unterscheidet. Als definitiven Wert wollen wir das Mittel der letzten Werte von Tabelle 9 und 10 wählen, also $\Sigma K_2 = 4$; % $K_2CO_3 = 2{\cdot}49$; % $K_2SO_4 = 0{\cdot}613$; 1000 H_2O, 3·35 K_2CO_3, 0·654 K_2SO_4; $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 5{\cdot}1$.

γ. Zwei Guldberg-Waagesche Punkte bei 100°.

Bei diesen Bestimmungen wurden die Flaschen im kochenden Wasser gehalten. Die beiden Parallelbestimmungen wurden stets gleichzeitig durchgeführt, so dass der Fehler der ungleichen Temperatur wenigstens teilweise eliminiert wird.

1. $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$.

Beim ersten Versuch (Protokoll-Nr. 1115) wurden etwa 40 g einer Lösung von 4 % K_2CO_3 $\left(\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 3{\cdot}62\right)$ mit 2½ g $BaSO_4$ + 2 g $BaCO_3$ versetzt. Nach 15 Tagen war der Quotient auf 3·36, nach 40 Tagen auf 3·18 gesunken. Bei der geringen Lösungsmenge mochten aber, namentlich bei der letzten Bestimmung, die im Hals des kleinen Glases sich ansammelnden Wassertröpfchen eine bedeutende Konzentrationsvermehrung der Lösung hervorgerufen haben, denn die ΣK_2 ergab sich hier zu 8·541 (4·663 % K_2CO_3, 1·846 % K_2SO_4). Rechnet man diese Zahlen auf $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$ um, unter der ohne weiteres gestatteten Annahme, dass die kleine Konzentrationsverschiebung den Wert der Quotienten nicht ändert, so erhält man 4·53 % K_2CO_3 und 1·79 % K_2SO_4.

Bei einem zweiten Versuch (Protokoll-Nr. 1128) wurde von dem Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 3{\cdot}00$ ausgegangen. Nach 15 Tagen war der Quotient auf 3·04 gestiegen (4·49 % K_2CO_3, 1·86 % K_2SO_4). Der wirkliche Wert für den Quotienten wird aber zwischen 3·18 und 3·04 liegen.

Demgemäss wurde bei einem dritten Versuch (Protokoll-Nr. 1146) eine Lösung hergestellt mit $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 3{\cdot}11$. Zirka 40 g dieser Lösung wurden mit $2^1/_2$ g $BaSO_4$ + 2 g $BaCO_3$ versetzt und zeigten nach 25 Tagen den Quotienten 3·11 ($K_2CO_3 = 4{\cdot}568$, $K_2SO_4 = 1{\cdot}851$). Die ΣK_2 war wieder etwas gross = 8·405, was wohl abermals auf das kleine Gefäss zurückzuführen ist. Machen wir wieder die obige kleine Korrektur, indem wir die %-Werte auf $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$ umrechnen, so erhalten wir 4·51 % K_2CO_3, 1·83 % K_2SO_4, 1000 H_2O, 6·28 K_2CO_3, 2·02 K_2SO_4 $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 3{\cdot}1$.

2. $\Sigma K_2 = 4$.

Nachdem Vorversuche den ungefähren Wert von $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ ergeben hatten, wurde (Protokoll-Nr. 1148) von einer Lösung $\Sigma K_2 = 4$ ausgegangen, bei der $K_2CO_3 = 2{\cdot}227$ % $K_2SO_4 = 0{\cdot}9358$ % und $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 3{\cdot}00$ war. Zirka 300 g dieser Lösung wurden mit 5 g $BaSO_4$ + 4 g $BaCO_3$ versetzt (in einer mittlern Porzellanflasche). Den Verlauf der Reaktion zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 11.

Tage mit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	2·227	(0·9358)	(4·00)	3·00
14	2·30	—	—	—
30	2·333	0·8219	4·015	3·578
56	2·342	0·8078	4·013	3·655
68	2·359	0·7971	4·025	3·732[1])

Im Gegenversuch (Protokoll-Nr. 1155) wurde von einer Lösung ausgegangen, bei der $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 5{\cdot}53$, $K_2CO_3 = 2{\cdot}52$ %, $K_2SO_4 = 0{\cdot}5742$ %. Zirka 270 g dieser Lösung wurden — wieder in einer mittlern Porzellanflasche — versetzt mit 5 g $BaSO_4$ + 4 g $BaCO_3$. Den Reaktionsverlauf zeigt folgende Tabelle.

[1]) Nach der ersten, zweiten und dritten Analyse werden hier je 2 g $BaCO_3$ zugesetzt, um ein rascheres Erreichen des Gleichgewichts zu erzielen.

Tabelle 12.

Tage mit Beginn	% K_2CO_3	% K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
0	2·520	(0·5742)	(4·00)	5·53
15	2·382	—	—	—
31	2·380	0·7731	4·026	3·879
43	2·359	0·7909	4·018	3·761

Der letzte Wert stimmt bereits genügend mit dem letzten Wert der Tabelle 11 überein. Wir wählen diesen wegen der längern Dauer des Versuchs. Also 2·36 % K_2CO_3, 0·797 % K_2SO_4; 1000 H_2O, 3·17 K_2CO_3 0·851 K_2SO_4; $\Sigma K_2 = 4{\cdot}025$; $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 3{\cdot}7$.

Die folgende Tabelle 13 enthält eine Zusammenstellung aller Löslichkeitsbestimmungen (siehe S. 534).

Dichte der Lösungen bei 25°.

Für 25° habe ich die Dichte $d^{25°}_{4°}$ der Lösungen mittels einer Hahnpipette[1]) bestimmt. In folgender Tabelle enthält die erste Kolumne die Angabe des Punktes in Fig. 3 (S. 535), die zweite Kolumne die korrespondierende Nummer aus Tabelle 13, die dritte % K_2CO_3, die vierte das spezifische Gewicht $d^{25°}_{4°}$, die fünfte und sechste die Anzahl g-Mole K_2CO_3, resp. K_2SO_4 pro Liter der Lösung.

Tabelle 14.

Nr. in Fig 3	Korresp. Nr. in Tabelle 13	% K_2CO_3	$d^{25°}_{4°}$	1 Liter enthält	
				g-Mole K_2CO_3	g-Mole K_2SO_4
I	8	—	1·0884	—	0·6717
II	7	5·85	1·1103	0·470	0·430
III	5	17·81	1·193	1·536	0·170
IV	4	22·1	1.222	1·95	0·121
V	[2])	38·8	1·40	—	—
VI	1	53·2	1·575	6·06	—
VII	2	53·1	1·574	6·04	$2{\cdot}1.10^{-3}$
VIII	9	7·35	1·065	0·566	0·0368
IX	10	2·85	1·023	0·211	0·0101

Eine Kontrolle für I — Dichte der gesättigten K_2SO_4-Lösung — ergibt sich aus den sehr sorgfältigen Bestimmungen des Earl of Berkeley[3]). Derselbe findet bei 25° pro Liter 0·671 g-Mole K_2SO_4, also einen nur um 1‰ verschiedenen Wert[4]).

[1]) Vgl. Meyerhoffer und Saunders, Diese Zeitschr. 28, 466 (1899).

[2]) Bei dieser Lösung ist nur der K_2CO_3-Gehalt und die Dichte bestimmt worden, nicht aber auch der K_2SO_4-Gehalt, die Lösung fehlt daher in Tabelle 13.

[3]) Phil. Transactions 203 A, 209 (1904).

[4]) In den Originaldaten Berkeleys finden sich andere Werte, da er seinen Berechnungen $H = 1$ zugrunde legt. Die obige Zahl entstammt Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 546.

Tabelle 13.

Zusammenstellung der Löslichkeitsbestimmungen.

Laufende Nr.	Protokoll-Nr.	t	Bodenkörper	100 g der Lösung enthalten		100 g H_2O enthalten		1000 Mole H_2O enthalten		ΣK_2		$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
				g K_2CO_3	g K_2SO_4	g K_2CO_3	g K_2SO_4	Mol K_2CO_3	Mol K_2SO_4	angew.	gef.	
1.	643	25°	$K_2CO_3.2\,aq + BaCO_3$	53·2	—	113·7	—	147·9	—	—	—	—
2.	627	„	$K_2CO_3.2\,aq + K_2SO_4 + BaCO_3$	53·1	0·023	113·3	0·049	147·8	0·051	—	—	—
3.	805	„	$K_2SO_4 + BaCO_3$	28·5	0·886	40·3	1·25	52·6	1·30	—	—	—
4.	642	„	„ „	22·1	1·72	29·0	2·26	37·8	2·33	—	—	—
5.	1122I	„	$BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$	17·81	2·485	22·35	3·118	29·1	3 22	—	32·32	9·03
6.	652	„	$K_2SO_4 + BaSO_4$	12·6	3·92	15·1	4·70	19·7	4·85	—	—	—
7.	655	„	„ „	5·85	6·76	6·69	7·74	8·72	7·80	—	—	—
8.	687	„	$K_2SO_4 + BaSO_4$	—	10·76	—	12·06	—	12·47	—	—	—
9.	1017	„	$BaCO_3 + BaSO_4$	7·35	0·602	7·99	0·654	10·4	0·676	11·17	11·1	15
10.	1103	„	„ „	2·85	0·173	2·94	0·178	3·83	0·184	4·00	4·01	21
11.	1150II	80°	$BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$	15·33	7·1	19·7	9·15	25·7	9·46	—	35·16	2·72
12.	1113 A	„	$BaCO_3 + BaSO_4$	4·88	1·39	5·21	1·48	6·79	1·53	8·30	8·32	4·4
13.	1155	„	„ „	2·49	0·613	2·57	0·632	3·35	0·654	4·00	4·00	5·1
14.	1181	100°	$BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$	13·6	9·42	17·7	12·24	23·0	12·65	—	35·65	1·82
15.	1146	„	$BaCO_3 + BaSO_4$	4·51	1·83	4·81	1·95	6·28	2·02	8·30	8·30	3·1
16.	1148	„	„ „	2·36	0·797	2·44	0·823	3·17	0·851	4·00	4·02	3·7

Die Fig. 3 gibt einen Überblick über die Beziehungen zwischen K_2CO_3-Gehalt und $d^{25°}_{4°}$.

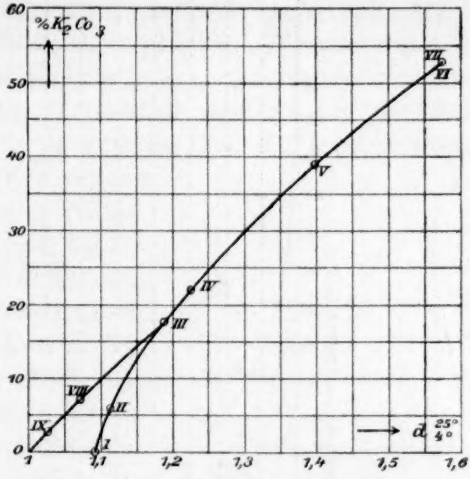


Fig. 3.
Dichte $d^{25°}_{4°}$ der K_2CO_3—K_2SO_4-Lösungen.

Die an K_2SO_4 gesättigten Lösungen I bis VI verlaufen kontinuierlich, während sich in III — Sättigung an $K_2SO_4 + BaCO_3 + BaSO_4$ — die bloss an $BaCO_3 + BaSO_4$ gesättigten Lösungen — III, VIII, IX — sich mit einem deutlichen Knick ansetzen, entsprechend dem Knick bei C in Fig. 4 und 5. Das äusserste Ende dieser Kurve trifft nicht, wie gezeichnet, im Koordinatenanfangspunkt ein, sondern liegt etwas nach links, weil $d^{25°}_{4°}$ des reinen Wassers < 1, doch ist die Differenz zu unmerklich.

4. Diskussion der Löslichkeitsergebnisse.

I. Die Isothermen.

a. Die Existenzgebiete von $BaCO_3$ und $BaSO_4$.

Betrachten wir die in Fig. 4 gezeichnete Isotherme bei 25°, in der die Zahlen I—X mit den Zahlen 1—10 der ersten Kolumne in Tabelle 13 übereinstimmen.

Wie man sieht, wird das Stück $ABCDO$ durch die Linie CO in zwei Teile zerlegt. Der eine Teil, nämlich $ABCO$, ist das Existenzgebiet von $BaCO_3$, der zweite, nämlich COD, das von $BaSO_4$. Auf der Grenzlinie CO und nur auf derselben kann $BaSO_4$ neben $BaCO_3$ koexistieren. Die Felder $ABCO$, resp. COD geben alle K_2SO_4—K_2CO_3-Lösungen an, die neben $BaCO_3$, resp. $BaSO_4$, existieren können. Mit einer grössern K_2SO_4-Konzentration als im Punkte C vorhanden, kann kein $BaCO_3$, und mit einer grössern K_2CO_3-Konzentration, als zu ebendemselben Punkte gehörig, kann kein $BaSO_4$ im Gleichgewicht sein. Es kann also bei 25° kein $BaCO_3$, resp. $BaSO_4$, neben Lösungen existieren, die mehr als 3·22 K_2SO_4, resp. 29·1 K_2CO_3, auf 1000 H_2O aufweisen.

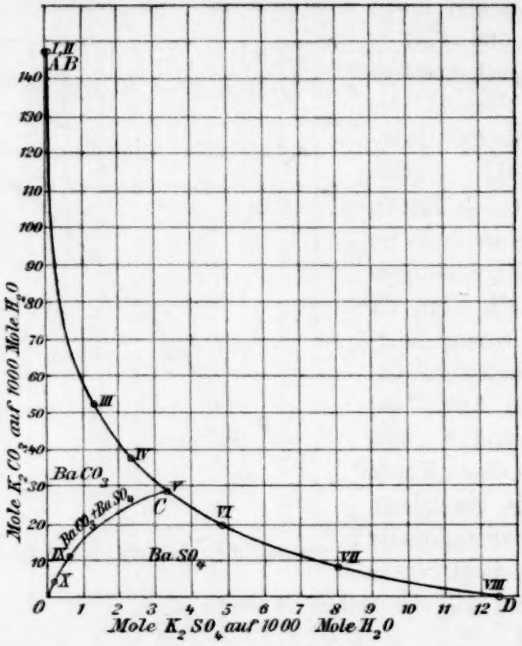


Fig. 4. Die Isotherme von $BaCO_3 + K_2SO_4 + H_2O$ bei 25°.
(Der grössern Deutlichkeit halber ist die Abszisse zehnmal grösser gemacht als die Ordinate.)

b. Die Geraden gleicher Kaliumkonzentrationen.

Setzt man zu irgend einer verdünnten K_2SO_4-Lösung, die also links von D (Fig. 5) z. B. bei b_2 liegt, $BaCO_3$ hinzu, so bewegt sich die Lösung längs der Hypothenuse des gleichschenkligen Dreiecks Ob_2b_1 fort, bis sie — genügend festes $BaCO_3$ vorausgesetzt — in b zum Stillstand kommt. Bei dieser Reaktion entsteht natürlich $BaSO_4$. Diese Hypothenuse ist nämlich der geometrische Ort für alle Punkte von gleicher Kaliumkonzentration, und bei der Reaktion bleibt ja auch die ΣK_2 konstant. Das Gleiche gilt von irgend einer K_2CO_3-Lösung b_1, zu der $BaSO_4$ hinzugesetzt wird. Für Reaktionen dieser Art stellen also b_2b, b_1b, resp. a_2a, a_1a die Wege dar, während b und a, allgemeiner die Kurve $CbaO$, die erreichten Endpunkte angibt. Solche Reaktionen haben wir im Kapitel 3 Abschnitt F kennen gelernt. Es sei hinzugefügt, dass die weiter unten zu besprechenden Versuche von Guldberg und Waage ebenfalls durch die Fig. 5 wiedergegeben werden.

c. Zusatz von K_2CO_3 zu einer verdünnten K_2SO_4-Lösung mit $BaSO_4$ am Boden.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von K_2SO_4 etwas K_2CO_3 hinzu, so wandert der figurative Punkt senkrecht nach oben. Hierbei ist aber zu unterscheiden, ob die K_2SO_4-Lösung links oder rechts von Punkt C (Fig. 5) liegt. Lag sie links ($C_{K_2SO_4} < 3{\cdot}22$), so wird durch Zusatz von K_2CO_3 die Linie CO erreicht werden. Lag der Punkt rechts von C ($C_{K_2SO_4} > 3{\cdot}22$), so wird die Linie DC erreicht werden.

d. Wirkung von Verdünnungen.

Verdünnt man die Lösung im Punkte B (Fig. 4), wo $BaCO_3 + K_2SO_4 + K_2CO_3$ zusammen vorkommen, so wird sich der figurative Punkt, je nach dem frühern Verschwinden von K_2SO_4 oder K_2CO_3 auf BA oder BC begeben (vgl. Fig. 4). Das Verschwinden von $BaCO_3$ ist in Fig. 4 nicht vorgesehen, der Punkt, wohin sich dann die Lösung begibt, — Sättigung an $K_2CO_3 + K_2SO_4$ — fällt mit dem Punkte B zusammen.

Im Punkte C (Fig. 4) ruft Verdünnung, wie schon erwähnt (S. 517), eine Bewegung des Punktes auf CB, CD oder CO hervor, je nachdem bei der Verdünnung zuerst $BaSO_4$, $BaCO_3$ oder K_2SO_4 verschwindet.

e. Über einen Unterschied zwischen dem $BaCO_3$- und dem $BaSO_4$-Felde.

Das $BaCO_3$-Feld $ABCO$ (Fig. 4) unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkte von dem $BaSO_4$-Felde OCD. Von jedem Punkte des $BaSO_4$-Feldes führt Zusatz von $BaCO_3$ zur Grenzlinie CO. Im $BaCO_3$-Felde hängt es jedoch von der K_2-Konzentration ab, ob zunächst die Linie CO oder aber die Linie CB erreicht wird. Bei einer K_2-Konzentration von 32·32 (Punkt C, Fig. 4 u. 5) wird Zusatz von $BaSO_4$ die Bewegung auf C_1 C lenken, die in C zur Ruhe gelangt; in diesem Punkte ist ja $\Sigma K_2 = 32{\cdot}32$ (siehe Löslichkeitstabelle 13). Ist in der ursprünglichen Lösung $\Sigma K_2 < 32{\cdot}32$, so wird der figurative Punkt auf OC, ist hingegen $\Sigma K_2 > 32{\cdot}32$, so wird er auf CB anlangen. Im letztern Falle wird sich also K_2SO_4 ausscheiden, und nun hängt die weitere

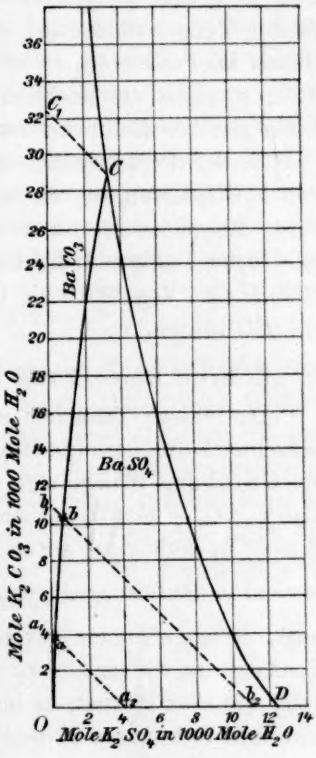


Fig. 5.
Die Geraden gleicher Kaliumkonzentrationen.

Bewegung von der Menge des ursprünglich zugesetzten $BaSO_4$ ab. Ist dieses nach Erreichung von CB ganz aufgezehrt, so bleibt der Punkt auf CB. War aber genügend $BaSO_4$ vorhanden, so endigt die Bewegung des Punktes in C.

Zusammengefasst ergibt sich also folgendes Resultat. Ist $\Sigma K_2CO_3 > 32{\cdot}32$, so strebt bei $BaSO_4$-Zusatz der figurative Punkt nach CB. Sein Endpunkt hängt von der zugesetzten $BaSO_4$-Menge ab. Ist die $BaSO_4$-Menge, wieder auf 1000 H_2O bezogen, $> 3{\cdot}22$ (d. i. der K_2SO_4-Gehalt im Punkte C), so wird der Endpunkt C erreicht. Ist $BaSO_4 < 3{\cdot}22$, so endet die Reaktion auf CB oder noch weiter oben auf einer Linie gleicher Kaliumkonzentration.

Es sei noch bemerkt, dass bei ansteigender Temperatur das Gebiet der K_2CO_3-Lösungen, die auf CO führen, ein relativ immer kleineres wird. Beispielsweise ist bei 80° für den Punkt die $\Sigma K_2 = 35{\cdot}16$, während beim Punkte A die $C_{K_2CO_3} = 182{\cdot}4$ beträgt[1]) (immer bezogen auf 1000 H_2O). Von 35·16 bis 182·4 würde also bei 80° Zusatz von $BaSO_4$ auf BC führen.

f. Eine Bemerkung über das Massenwirkungsgesetz.

Die obigen Tatsachen stehen im Gegensatz zu einer mitunter gebrauchten Formulierung des Massenwirkungsgesetzes. Im Falle der Versuche von Guldberg-Waage wird dasselbe häufig wie folgt ausgedrückt: Bringt man $K_2CO_3 + BaSO_4$ mit einer zur Lösung des K_2CO_3 genügenden Menge Wasser in Berührung, so stellt sich (bei 100°) ein solcher Gleichgewichtszustand in der Lösung ein, dass das Verhältnis $\frac{C_{K_2CO_3}}{C_{K_2SO_4}} =$ konstant $(= 4)$ beträgt. Sehen wir ganz davon ab, dass dieses Verhältnis keineswegs eine Konstante ist, wie sogleich zu besprechen sein wird. Wichtiger ist vielmehr, dass, wie eben erörtert, es im hohen Grade von der relativen Menge der einzelnen Substanzen abhängt, was z. B. bei 25° eintreten wird. Wählen wir $BaSO_4$ im grossen Überschuss, so wird, falls das Verhältnis $\frac{K_2CO_3}{H_2O} < \frac{32{\cdot}32}{1000}$, wirklich ein Punkt auf OC erreicht werden. Ist aber $\frac{K_2CO_3}{H_2O} > \frac{32{\cdot}32}{1000}$, so kommen wir auf CB und von dort schliesslich nach C.

Das Gesetz von Guldberg-Waage ist also nicht imstande, ganz allgemein die Frage zu beantworten, was eintreten wird, wenn man (bei irgend einer Temperatur) variable Mengen von $BaSO_4$, $BaCO_3$,

[1]) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 542.

K_2CO_3, K_2SO_4 und H_2O zusammenbringt. Wohl aber gestattet dies unsere Isotherme. Der Grund dieser liegt auf der Hand. Guldberg und Waage kannten bloss die Kurve OC (Fig. 4 u. 5), nicht aber auch die Kurve $DCBA$, deren Kenntnis aber zur Beantwortung jener Frage unbedingt nötig ist. Es sei übrigens noch hervorgehoben, dass Guldberg und Waage selbst ihr Gesetz ausdrücklich nur für den Fall formulieren, dass $BaSO_4$ und $BaCO_3$ als Bodenkörper auftreten. Sie sagen[1]): . . . „so muss man die Versuche so einrichten, dass die Masse der unauflöslichen Stoffe unter der ganzen Versuchsreihe konstant verbleibt. Dies zu bewerkstelligen, bietet indessen keine Schwierigkeiten dar, da man einfach nur die unauflöslichen Stoffe in solcher Quantität anzuwenden braucht, dass eine hinreichende Menge von jedem der unauflöslichen Stoffe während der ganzen Reaktion zugegen ist . . .“ Die Schöpfer jenes Gesetzes waren sich also wohl der Grenze bewusst, innerhalb welcher es noch Gültigkeit beanspruchen kann.

g. Über die Konstanz der Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$.

Aus ihren Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen den den *Ba*- und *K*-Salzen von SO_4 und CO_3 haben bekanntlich Guldberg und Waage[1]) den Schluss gezogen, dass dieser Quotient bei gegebenen Temperaturen unabhängig von den Kaliumkonzentrationen (ΣK_2) ist. Für 100° bestimmten sie den Wert dieses Quotienten zu 4.

Diese Konstanz wird durch die vorliegenden Versuche nicht im geringsten bestätigt. Der Quotient ist vielmehr von der ΣK_2 abhängig. In der Tat sind die Werte für 25° (vgl. Tabelle 13)

Nr. in Tabelle 13	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
5	32·32	9·03
9	11·17	15
10	4·0	21

und man erkennt ohne weiteres, dass mit fallender Konzentration ein Ansteigen des Quotienten platzgreift.

Dieselben Verhältnisse zeigen sich bei der Temperatur von 80°:

Nr. in Tabelle 13	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
11	35·16	2·72
12	8·30	4·4
13	4·0	5·1

[1]) Über die chemische Affinität: Journ. für prakt. Chemie 127, 91 (1879). — Ostwalds Klassiker Nr. 104, herausgegeben von Abegg S. 147.

und schliesslich auch bei 100°:

Nr. in Tabelle 13	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
14	35·65	1·82
15	8·3	3·1
16	4·0	3·7

Fig. 6, die alle neun Punkte enthält, gewährt eine Übersicht über die Beziehungen zwischen den Konzentrationen und den Quotienten. Als Abszissen sind die Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$, als Ordinaten die ΣK_2 aufgetragen. Wie man sieht, werden die Kurven bei steigender Temperatur immer steiler. Wären sie ganz senkrecht, so wäre natürlich die von Guldberg-Waage verlangte Konstanz erfüllt.

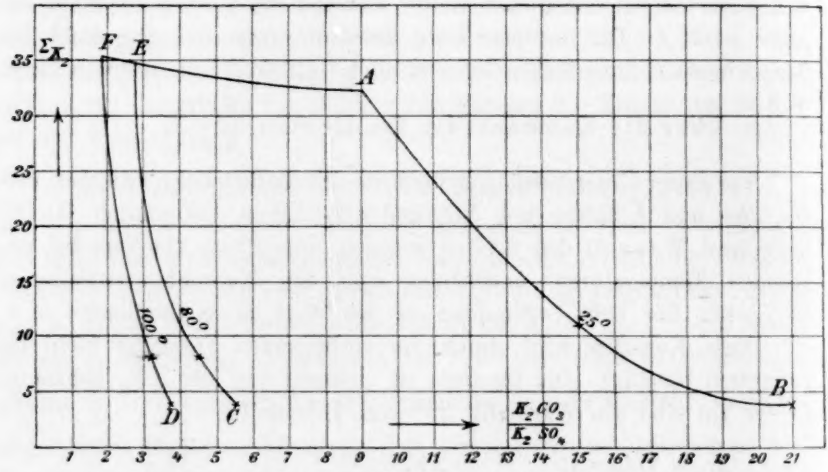


Fig. 6.

Die Abhängigkeit des Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ von der K_2-Konzentration und der Temperatur.

Obwohl nun der Verlauf der Kurven in Fig. 6 für kleine ΣK_2 unsicher ist, so ergibt doch ein Blick auf die Figur die Tatsache, dass das Gesetz von Guldberg-Waage um so mehr erfüllt wird, je höher die Temperaturen sind.

Was nun den Widerspruch zwischen den Ergebnissen von Guldberg-Waage und meinem Resultate anbelangt, so wird es sich weiter unten zeigen, dass Guldberg-Waage bei den meisten Versuchen noch keinen Gleichgewichtszustand erreicht hatten, und dass eine objektive Prüfung ihres Zahlenmaterials eine weit geringere Konstanz des Quotienten ergibt, als gewöhnlich angenommen wird.

h. Anwendungen der Dissociationstheorie.

Im Lichte der Dissociationstheorie ergibt sich nach Nernst eine ganz andere Auffassung von der Konstanz der Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$.

Ist $BaCO_3$ in der Lösung vorhanden, so verlangt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes eine Relation $\frac{C_{Ba^{\cdot\cdot}} \cdot C_{CO_3^{\cdot\cdot}}}{C_{BaCO_3}} = K_1$. Desgleichen gilt für $BaSO_4$ in Lösung $\frac{C_{Ba^{\cdot\cdot}} \cdot C_{SO_4^{\cdot\cdot}}}{C_{BaSO_4}} = K_2$, wobei C_{BaCO_3} und C_{BaSO_4}, also die Konzentrationen der ungespaltenen *Ba*-Salze ebenfalls als Konstanten betrachtet werden können, falls $BaCO_3$, resp. $BaSO_4$ Bodenkörper ist. In der gemeinschaftlichen gesättigten Lösung von $BaCO_3 + BaSO_4$ sind die $C_{Ba^{\cdot\cdot}}$ einander gleich und durch Division erhalten wir $\frac{C_{CO_3^{\cdot\cdot}}}{C_{SO_4^{\cdot\cdot}}} = K$, also der Quotient der Ionenkonzentrationen muss konstant sein. Die Anwesenheit von K_2CO_3 und K_2SO_4 in der Lösung kann die letzte Gleichung nicht beeinträchtigen, vielmehr muss sich auch dann noch in der Lösung dasselbe Verhältnis der Ionen herstellen. Um die Gleichung zu prüfen, müsste man eine osmotische Analyse der Lösung anstellen, wie das in einem analogen Falle von Knüpffer[1]) in einer auf Veranlassung von Bredig ausgeführten ausgezeichneten Arbeit geschehen ist. Knüpffer untersucht die Chloride und Rhodanide des Thalliums und Kaliums, wobei als praktisch unlösliche Bodenkörper, das Thallochlorid und das Thallorhodanid, auftreten. Er bestimmte ebenfalls Punkte auf den Guldberg-Waageschen Kurven, und zwar bei drei verschiedenen Temperaturen, begnügte sich jedoch bei jeder Temperatur mit einer einzigen Konzentration ($^1/_{10}$-norm.). Findlay[2]) studierte das Gleichgewicht zwischen den Jodiden und Sulfaten von Blei und Natrium bei 25°, wobei PbJ_2 und $PbSO_4$ die unlöslichen Bodenkörper sind, und fand für das Verhältnis $\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$ genau wie hier Veränderlichkeit mit der Konzentration, wie folgende Tabelle zeigt:

Σ_{Na}	$\frac{(NaJ)^2}{Na_2SO_4}$
0·178	0·2308
0·104	0·265
0·0601	0·304

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 255 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **34**, 419 (1900).

Die Σ_{Na} bedeuten hier g-Äquivalente pro Liter, also $NaJ + \frac{Na_2SO_4}{2}$. Dagegen fanden Noyes und Kohr[1]), dass bei einer Lösung von KCl und KOH in Berührung mit $AgCl$ und $AgOH$, der Quotient $\frac{C_{Cl'}}{C_{OH'}}$ nur um 8% wächst, falls die Konzentration der K-Salze um das Sechsfache vergrössert wird.

Ich habe die osmotischen Analysen unterlassen, weil meine Lösungen ziemlich konzentriert waren, und voraussichtlich auch andere Störungen eintreten dürften, wie die stufenweise Dissociation des K_2SO_4 und des K_2CO_3, dann aber auch die hydrolytische Spaltung des K_2CO_3 und die des $BaCO_3$[2]).

i. Über den Grenzwert von $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ bei starker Verdünnung.

Nach der Dissociationstheorie gilt für eine Temperatur $\frac{C_{CO_3''}}{C_{SO_4''}} =$ konstant für alle Verdünnungen. Wir können nun die Verdünnung einer Lösung so weit treiben, dass die in ihr enthaltenen K-Ionen gegenüber der Ba-Ionen verschwinden. Dann wird der obige Ausdruck lediglich durch die gemeinschaftliche Löslichkeit der beiden Ba-Salze bedingt werden. $\frac{C_{CO_3''}}{C_{SO_4''}}$ lässt sich aber nach bekannten Prinzipien aus den Einzellöslichkeiten der Salze berechnen, welche uns daher indirekt wieder ein Mass für $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ geben.

Sei l_1 die Löslichkeit des $BaCO_3$ in g-Molen pro Liter, l_2 die des $BaSO_4$ für dieselbe Temperatur, so ist das Löslichkeitsprodukt:

$$C_{Ba'} . C_{CO_3''} = l_1^2 \quad \text{und:} \quad C_{Ba'} . C_{SO_4''} = l_2^2.$$

In der gemeinschaftlichen gesättigten Lösung beider Salze muss $C_{Ba'} = C_{CO_3'} + C_{SO_4'}$ sein, wenn mit $C_{Ba'}$ usw. die Konzentration des in dieser gesättigten Lösung vorhandenen Ba, CO_3, SO_4 ausgedrückt wird. Nun ist wieder $C_{Ba'} . C_{CO_3'} = l_1^2$ und $C_{Ba'} . C_{SO_4'} = l_2^2$ woraus $\frac{C_{CO_3'}}{C_{SO_4'}} = \frac{l_1^2}{l_2^2}$.

Der Endwert $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ für irgend eine Isotherme bei starker Verdünnung ist also gleich dem Quotienten aus den Quadraten

[1]) Diese Zeitschr. **42**, 336 (1903).

[2]) Beim Na_2CO_3 ist eine solche hydrolytische Spaltung nachgewiesen worden, vgl. Shields, diese Zeitschr. **12**, 174 (1893); über $BaCO_3$-Lösungen vgl. Bodländer, diese Zeitschr. **35**, 23 (1900).

der Einzellöslichkeiten für $BaCO_3$ und $BaSO_4$ bei denselben Temperaturen[1]).

Ferner: Dieser Endwert ist von der Natur der leichter löslichen Salze unabhängig. Bei $\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4}$, $\frac{Li_2CO_3}{Li_2SO_4}$ usw. würde sich derselbe Quotient ergeben. Auch wenn mehrere leichter lösliche Salze angewendet werden, z. B. *K*- und *Na*-Carbonat, darf der Endquotient sich nicht ändern[2]).

Vergleichen wir nun die bisher bekannten Fälle:

1. $BaCO_3$ und $BaSO_4$.

In g-Molen pro Liter bei 16° beträgt die Löslichkeit des $BaSO_4$ $9{\cdot}47.10^{-6}$, die des $BaCO_3$ $9{\cdot}4.10^{-5}$ [3]). Für andere Temperatur ist keine zuverlässige Löslichkeit des $BaCO_3$ bekannt[4]). Der Quotient der Quadrate $\frac{C_{BaCO_3}{}^2}{C_{BaSO_4}{}^2}$ ist gleich 98·5[5]). Nun ist unser grösster Quotient für 25° bei der kleinsten Konzentration ($\Sigma K_2 = 4$) erst 21. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass a. unser Quotient bei äusserst kleinen Konzentrationen in noch unbekannter Weise ansteigen kann, b. für tiefere Temperaturen als 25° der Endquotient ansteigt, c. die Hydrolyse einen unbekannten Einfluss ausübt.

2. $TlCl + TlCNS$.

Knüpffer[6]) fand für

t	= 0·8°	20·0°	39·9°
$\frac{C_{KCl}}{C_{KSCN}}$	= 1·74	1·24	0·85

Nun ist die Konzentration (g-Mole/Liter) des $TlCl$ bei 20° (eigentlich 19·96°) $1{\cdot}36.10^{-2}$, und bei 39·9° (eigentlich 39·75°) $2{\cdot}55.10^{-2}$, die

---

[1]) Nernst, Theoret. Chemie (3. Aufl.) S. 499, hat zuerst die Beziehung $\frac{C_{CO_3''}}{C_{SO_4''}} = \frac{l_1^2}{l_2^2}$ ausgesprochen.

[2]) Vorausgesetzt, dass keine isomorphen Mischungen zwischen den Bodenkörpern und gelösten Salzen vorhanden sind

[3]) Vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabelle 176.

[4]) Die von Holleman (diese Zeitschr. **12**, 135. 1893) sind wegen der hydrolytischen Spaltung unsicher.

[5]) Morgan (Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 522. 1899) berechnet für 20° diesen Quotienten zu 105. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 161. 1900) macht auf die Abweichung zwischen diesem Wert und dem von Guldberg und Waage gefundenen Quotienten 4 aufmerksam und sucht die Erklärung in der hydrolytischen Spaltung der $BaCO_3$-Lösungen. Küster wusste noch nicht, dass der Quotient in hohem Masse von der Temperatur abhängig ist.

[6]) Diese Zeitschr. **26**, 267 (1898),

der *TlCNS* bei 20° (eigentlich 19·94°) $1{\cdot}21.10^{-2}$, bei 39·9° (eigentlich 39·75°) $2{\cdot}77.10^{-2}$ [1]). Daraus berechnet ist $\frac{C_{TlCl}^2}{C_{TlCNS}^2}$ bei 20° = 1·27 und bei 39·75° 0·845, während Knüpffer 1·24, resp. 0·85 gefunden hat, also eine glänzende Übereinstimmung. Für 0·8° lässt sich die Konzentration des *TlCNS* nur auf Grund einer weitgehenden Extrapolation bestimmen.

3. *AgCl* + *AgOH*.

Noyes und Kohr[2]), die den oben erwähnten Satz von Nernst anwenden, finden, dass ihr Quotient $\frac{C_{Cl'}}{C_{OH'}}$ nicht mit dem $\frac{C_{AgCl}^2}{C_{AgOH}^2}$ übereinstimmt (s. oben). Der erstere Quotient beträgt nämlich = 0·01, während der zweite = 0·0048 ist. Sie führen dies darauf zurück, dass die gesättigte *AgOH*-Lösung zu nur 70% dissociiert ist.

4. PbJ_2 + $PbSO_4$.

Eine ähnliche Abweichung ergibt sich ferner bei den Bestimmungen von Findlay[3]). Der Quotient $\frac{C_{(NaJ)}^2}{C_{Na_2SO_4}}$ ist bei der stärksten Verdünnung (siehe oben) = 0·304. Nun ist die Löslichkeit des PbJ_2 0·00165, die des Sulfats 0·000145 g-Mole pro Liter bei 25° [1]). Mithin ist $\frac{4\,C_{PbJ_2}^3}{C_{PbSO_4}^2}$ — dieser Ausdruck kommt in Betracht — = 0·84, also immerhin befriedigende Übereinstimmung, speziell wenn man alle Vernachlässigungen berücksichtigt.

II. Die Polytherme. Die Guldberg-Waagesche Fläche.

Mit dem Ausdruck „Polytherme" habe ich vorgeschlagen[4]), die Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Temperaturen zu bezeichnen (im Gegensatz zur „Isotherme").

Wegen der verschwindend kleinen Löslichkeit von $BaCO_3$ und $BaSO_4$ kann die Polytherme der Sulfate und Carbonate von *Ba* und *K* durch folgende räumliche Darstellung (Stereogramm) wiedergegeben werden. Auf der Längsachse werden von links nach rechts die Temperaturen aufgetragen, auf der zweiten Achse von unten nach oben der K_2CO_3-Gehalt (Mole K_2CO_3 in 1000 Molen H_2O), und auf der dritten

[1]) Diese Daten sind wieder der Tabelle 176 im Landolt-Börnstein-Meyerhoffer entnommen.

[2]) Diese Zeitschr. **42**, 336 (1903).

[3]) Diese Zeitschr. **34**, 419 (1900).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **34**, 152 (1903).

Achse, von rückwärts nach vorn, der K_2SO_4-Gehalt. Das so entstehende Stereogramm ist von aussen mit dem des Systems ($H_2O + K_2CO_3 + K_2SO_4$) identisch. Es enthält wie dieses eine Raumkurve, darstellend die gemeinschaftliche Sättigung an $K_2SO_4 + K_2CO_3.aq$, dann zwei Flächen, die eben in dieser Raumkurve im stumpfen Winkel zusammentreffen, nämlich eine sehr kleine K_2CO_3-Fläche und eine sehr grosse K_2SO_4-Fläche. Die Begrenzungen dieser beiden Flächen werden einerseits in der K_2CO_3-Ebene durch die Löslichkeitskurve des $K_2CO_3.aq$, andererseits in der K_2SO_4-Ebene durch die Löslichkeitskurve des K_2SO_4 gebildet. Ein Schnitt durch dieses Stereogramm bei der Temperatur 25° ist in Figg. 4 und 5 wiedergegeben. Die Schmalheit der K_2CO_3-Fläche beruht, wie schon erwähnt, darauf, dass die Punkte A und B in jener Figur fast zusammenfallen.

Der Unterschied zwischen diesem Stereogramm und dem von ($H_2O + K_2CO_3 + K_2SO_4$) allein beruht nun auf der Existenz einer Fläche, die ganz im Innern des Stereogramms liegt, und die wir in Fortführung der einmal betretenen Nomenklatur als die Guldberg-Waagesche Fläche bezeichnen wollen.

Diese Fläche erstreckt sich wesentlich in der Temperaturrichtung von links nach rechts. Ihr oberes Temperaturende ist vorläufig nicht abzusehen. Dagegen hat sie zwei seitliche Begrenzungen. Die eine bildet eine Linie im K_2SO_4-Felde, die andere ist die Gerade $K_2SO_4 = 0$, $K_2CO_3 = 0$, also die Temperaturachse. Diese Fläche zerlegt mithin das ganze Stereogramm in zwei Stücke, in das $BaCO_3$-Stück und in das $BaSO_4$-Stück. Das $BaCO_3$-Stück enthält alle möglichen K_2SO_4—K_2CO_3-Lösungen, die mit $BaCO_3$, das $BaSO_4$-Stück alle Lösungen, die mit $BaSO_4$ im Gleichgewicht sein können. Die Fläche selbst repräsentiert diejenigen Lösungen, die neben $BaCO_3$ und $BaSO_4$ bestehen können, und ihr Durchschnitt mit dem K_2SO_4-Felde zeigt diejenigen Lösungen an, die neben den beiden Ba-Salzen auch noch festes K_2SO_4 als Bodenkörper aufweisen.

Die nähere Lage der Guldberg-Waageschen Fläche ist durch die Punkte gegeben, die wir auf derselben bestimmt haben. Es sind dies die Bestimmungen 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16 der Tabelle 13 (S. 534). Aus diesen Werten können wir folgende Schlüsse über die Gestalt der Fläche ziehen.

Vergleicht man die Versuche 5 und 11, Sättigung an $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ bei 25 und 80°, so sieht man, dass bei 80° der K_2CO_3-Gehalt ein geringerer geworden ist. Der Punkt C, Fig. 4, bewegt sich daher bei steigender Temperatur nach abwärts. Nun bewegt

sich aber Punkt A und Punkt B bei steigender Temperatur nach aufwärts, denn die Löslichkeit des $K_2CO_3.2aq$ und die von $K_2CO_3.2aq + K_2SO_4$ steigen mit der Temperatur an.

Punkt C entfernt sich also mit steigender Temperatur von Punkt B. Das heisst also, dass die Umwandlung des stabilen Salzpaares $BaCO_3 + K_2SO_4$ in das reziproke $BaSO_4 + K_2CO_3.aq$ bei steigender Temperatur nicht zu erwarten ist. Diese Umwandlung würde nämlich bei der Temperatur eintreten, bei der C und B zusammenträfen, weil daselbst alle vier festen Salze miteinander koexistieren könnten. Dass übrigens, in Übereinstimmung mit diesem Befund, bei höhern (Schmelz-)Temperaturen $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System darstellen, hat sich bereits aus einer frühern Untersuchung ergeben[1]). Eher wäre zu erwarten, dass der Schnittpunkt von C und B bei tiefern Temperaturen eintritt, indem, wie aus den Löslichkeitsdaten hervorgeht, C bei tieferer Temperatur mehr K_2CO_3 und weniger K_2SO_4 enthält, wohingegen B bei fallender Temperatur weniger K_2CO_3 (und mithin wohl auch mehr K_2SO_4) enthalten muss, da die Löslichkeit des K_2CO_3aq mit der Temperatur abnimmt. Der Schnittpunkt wäre sogar mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erwarten, nur kann das Auftreten von Eis störend dazwischen treten. Hierüber vergl. man Kapitel 4, III, S. 548ff.

Beim Vergleich der beiden Versuche 5 und 14 (Tabelle 13, S. 534) ergibt sich ferner, dass der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ sehr stark abnimmt, von 9·03 auf 1·82. Dies lässt vermuten, dass der Quotient bald oberhalb 100° den Wert 1 passieren und hernach ein echter Bruch werden wird[2]). Für den Wert = 1 wird das Ende der Fläche die Halbierungsebene der K_2CO_3—K_2SO_4-Ebene treffen.

Betrachten wir nunmehr eine Temperatur oberhalb dieses Punktes, bei welcher also bereits $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ ein echter Bruch geworden ist. Jetzt entsteht die Frage: Wie verläuft die Guldberg-Waagesche Isotherme bei dieser Temperatur. Zwei Möglichkeiten sind hier vorhanden, die in Fig. 7 graphisch wiedergegeben sind.

In Fig. 7 liegt der Punkt C unterhalb der Halbierungslinie OE des Winkels bei 0. Die Guldberg-Waagesche Kurve kann nun

[1]) Meyerhoffer, Diese Zeitschr. **38**, 302 (1901).

[2]) Eine im übrigen recht unsichere Extrapolation ergibt etwa 130° für diese Temperatur.

entweder die Lage OmC oder die Lage OnC haben. Im erstern Falle würde der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ auf dem Stück $Or > 1$, auf $rC < 1$ sein, im letztern Falle aber würde der Quotient durchwegs < 1 sein. Für Temperaturen, die dicht oberhalb 100° liegen, wird die Guldberg-Waagesche Kurve wohl die Gestalt von OmC haben. Für noch höhere Temperaturen muss jedoch ein Wechsel eintreten, und aus der Kurve OmC wird schliesslich die Kurve OnC entstehen, wobei möglicherweise bei einer bestimmten Temperatur die Kurve eine Gerade wird. Dass diese Wandlung der Kurve von der Form OmC in OnC eintreten muss, schliesse ich aus folgenden Gründen.

Das reziproke Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$ zeigt sich als das vorzugsweise bei ansteigenden Temperaturen stabile. Im Kapitel 4, III wird dargetan, dass, wenn überhaupt eine Umwandlung in $BaSO_4 + K_2CO_3$ existiert, dieselbe nur bei tiefen Temperaturen auftreten kann. Das Umwandlungsintervall, in welchem sich das Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$ befindet, könnte also nur bei höhern Temperaturen aufhören[1]). Das Aufhören des Umwandlungsintervalls besagt aber, dass eine Bodenkörperlösung von $BaCO_3 + K_2SO_4$ kein $BaSO_4$ mehr ausscheidet, d. h. dass Punkt C (Fig. 7) mit Punkt D zusammenfällt. Nun fragt es sich, was eintreten wird, wenn man eine Lösung mit $BaCO_3$ als Bodenkörper, kurz ehe das Umwandlungsintervall aufhört, mit immer konzentrierteren Lösungen von K_2SO_4 behandeln wird. Eben diese Frage ist identisch mit der der Form der Guldberg-Waageschen Kurve bei dieser Temperatur. Nun ist es nicht eben wahrscheinlich, dass eine verdünnte Lösung von K_2SO_4 die Ausscheidung von $BaSO_4$ hervorrufen soll, während es eine gesättigte nicht tut[2]). Wenn aber kein

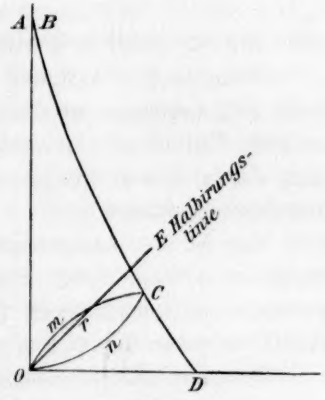


Fig. 7.
Das obere Ende der Guldberg-Waageschen Fläche.

[1]) Vergl. des Verf. Phasenregel 1894, S. 64.

[2]) Es müsste höchstens ein, auch in der Lösung existierendes, Doppelsalz $BaSO_4 . mK_2SO_4$ bestehen, so dass die konzentrierte K_2SO_4-Lösung mehr $BaSO_4$ löst als die verdünnte. Auf einen ähnlichen Fall hat vor einiger Zeit Koppel hingewiesen (Diese Zeitschr. **42**, 1. 1902). Ein anderes Beispiel ergibt sich aus meiner Untersuchung über die Löslichkeiten der Kupfer—Kaliumchloride (Diese

$BaSO_4$ ausgeschieden wird, oder mit andern Worten sich kein K_2CO_3 in der Lösung befindet, so verläuft auch die Guldberg-Waagesche Kurve nicht wie OmC (Fig. 7); es hat mithin inzwischen ein Übergang von der konkaven Form OmC in die konvexe OnC stattgefunden. Die Temperatur, bei der $BaCO_3 + K_2SO_4$ mit Wasser bereitet, kein $BaSO_4$ mehr abscheiden, bedeutet gleichzeitig den obern Endpunkt der Guldberg-Waageschen Fläche. Sie tritt damit völlig in die K_2SO_4-Ebene ein, nachdem auch schon früher ein allmählich immer grösseres Stück derselben in die K_2SO_4-Ebene zu liegen gekommen war. Der allmähliche Übergang in die konvexe Form geht auch deutlich aus Fig. 6 (S. 540) hervor.

III.

Die kryohydratische Begrenzung der Guldberg-Waageschen Fläche.

Wenn in Fig. 4 Punkt C und B durch Verschiebung der Temperatur sich begegnen würden, so hätten wir den bisher vergeblich gesuchten Fall einer Umwandlung von zwei reziproken Salzpaaren vor uns, da in diesem Punkte offenbar die vier festen Salze miteinander koexistieren würden[1]).

Nun ist die Begegnung der beiden Punkte C und B, wenn überhaupt, so nur bei tiefern Temperaturen denkbar, da C bei tiefern Temperaturen nach oben steigt (vgl. Tabelle 13, S. 534), während Punkt A (Löslichkeit von $K_2CO_3.2aq$) und mit ihm B nach unten rückt.

Eine Löslichkeitsbestimmung von $K_2CO_3.2aq$ bei 0°, die zunächst angestellt wurde, ergab 51·2 % K_2CO_3 = 105 g K_2CO_3 in 100 g H_2O. Da Mulder einen viel niedrigern Wert angibt (89·4 g K_2CO_3 in 100 g H_2O), so lag die Möglichkeit vor, dass Mulder ein stabileres Salz unter den Händen hatte, und es wurde die Aufmerksamkeit darauf

Zeitschr. **5**, 103 (1890). Bei 72·5° lösen 100 g H_2O vom Bodenkörper KCl 49·0 g KCl, vom Bodenkörper $CuCl_2.KCl$ jedoch 61 g KCl. Freilich sind in beiden Fällen keine vollständigen Isothermen bekannt.

[1]) Eine solche Umwandlungstemperatur ist, wie gesagt, bisher nicht bekannt. van't Hoff hat seiner Zeit ein paar Fälle angegeben, die aber — worauf Verfasser schon gelegentlich hingewiesen hat (Wiener Akad. Berichte **104**, IIb, 843. 1895) — dem Umwandlungsschema nicht entsprechen können, da bei ihnen auch ein Doppelsalz auftritt, demnach eines der vier Salze fehlen muss. Für das bekannteste Beispiel dieser Art $2MgSO_4.7aq + 2NaCl \rightleftarrows Na_2Mg(SO_4)_2.4aq + MgCl_2.6H_2O + 4H_2O$ bei 31°, welches auch jetzt noch in Lehrbüchern als das Schema einer doppelten Zersetzung angeführt wird, haben van't Hoff und der Verfasser übrigens später die richtige Auslegung gefunden, die nämlich, dass es sich hierbei einfach um Dehydratation des $MgSO_4.7aq$ in Anwesenheit von $NaCl$ und Astrakanit handelt (vgl. Sitzungsber. der Preuss. Akad. **32**, 680. 1903; Stassfurter Abhandl. Nr. 32).

gerichtet, dieses stabile Salz herzustellen. Es wurde daher eine Bodenkörperlösung von $K_2CO_3.2aq$ wochenlang im Eiskasten gehalten und täglich mehrmals tüchtig geschüttelt (die Lösung befand sich in einer Porzellanflasche), doch zeigte sich weder ein neues Salz, noch Änderung der Konzentration. Nunmehr wurde die eine Lösung mit $K_2CO_3.2H_2O$ am Boden gekühlt. Schon im $NaCl$-Eisbad, also bei einer Temperatur von -21^0 bildete sich ein wasserreicheres Hydrat, und die betreffende Umwandlungstemperatur konnte thermometrisch zu $-6{\cdot}8^0$ hergestellt werden. Die Zusammensetzung des neuen Hydrats ist noch nicht ermittelt, wahrscheinlich 3 oder $4\,H_2O$, nennen wir es $x\,aq$.

Der kryohydratische Punkt des $x\,aq$ liegt bei ca. $-36{\cdot}3^0$ [1]). De Coppet[2]) hat die Eiskurve des K_2CO_3 ebenfalls bis unterhalb -30^0 untersucht. Läge noch ein anderes wasserreicheres Hydrat vor, so müsste ein Teil der de Coppetschen Eiskurve labil gewesen sein, ebenso wie auch der Punkt $-36{\cdot}3^0$. Die labilen kryohydratischen Punkte zeigen nun, wie aus frühern Untersuchungen beim $MgCl_2$, $NaCl$ usw. bekannt ist, gern die Eigentümlichkeit, auf den betreffenden stabilen Punkt zu springen, wobei das Thermometer den Sprung anzeigt. Obgleich ich nun mehrfach den Punkt $-36{\cdot}3^0$ bestimmte und auch das Gemisch noch beträchtlich abkühlte, erhielt ich doch niemals einen Sprung, ein Zeichen also, dass kein anderes stabileres Kryohydrat vorzuliegen scheint. Ebensowenig erhielt ich ein anderes Hydrat, als ich unterkühlte Bodenkörperlösungen von $2aq$ und xaq an einer Stelle stark kühlte, und zwar mittels Hereinwerfen von festem CO_2, bekanntlich ein sehr gutes Mittel wasserreichere Hydrate hervorzurufen.

Der Grund, weshalb mir so viel an der Auffindung eines höhern Hydrats lag, ist darin zu suchen, dass höhere Hydrate als stabilere Verbindungen eine geringere Löslichkeit besitzen, und damit die Möglichkeit eines Zusammentreffens von C und B (Fig. 4) im Bereich der Möglichkeit lag. Unter den jetzigen Umständen ist jedoch ein solches Zusammentreffen völlig ausgeschlossen.

In Figur 8 sind aus den Prozentzahlen der fünften und sechsten Kolumne der Tabelle 13, S, 534, die $\%\,K_2CO_3$ und $\%\,K_2SO_4$ der Bodenkörperlösungen von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ graphisch aufgetragen und auf die Temperatur $-36{\cdot}3^0$ extrapoliert. Bei dieser Temperatur beträgt die Konzentration ca. 19 % K_2CO_3 und 0·5 % K_2SO_4. Wiewohl die Extrapolation natürlich keine sichere ist, so ersieht man doch, dass

[1]) Die Temperatur ist auf einige Zehntel unsicher, da ich die Korrektion für diese Temperaturen extrapolieren musste.

[2]) Ann. Chim. Phys. (4) **35**, 528 (1872).

die Konzentration unmöglich die des kryohydratischen Punktes für $K_2CO_3.xH_2O$ erreichen kann. Denn diese beträgt auf der Eiskurve von de Coppet extrapoliert, 39·7%, also ist auch bei der kryohydratischen Temperatur von einem Zusammentreffen zwischen C und B (Figur 4) noch keine Rede.

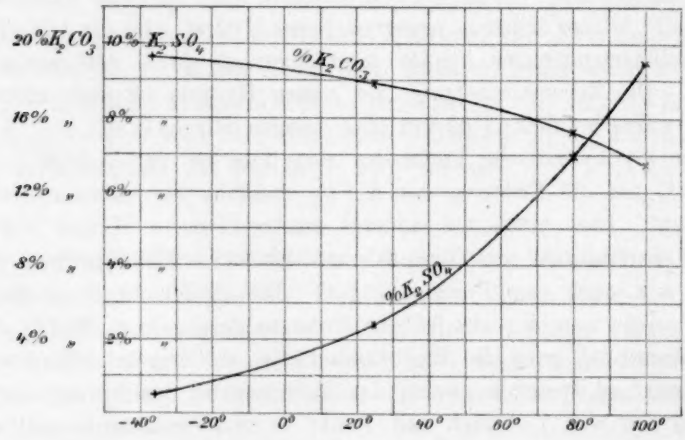


Fig. 8

Die annähernde Konzentration der an $K_2SO_4 + BaCO_3 + BaSO_4$ gesättigten Lösung bei —36·3°.

Wiewohl es mir nun nicht gelungen ist, ein höheres K_2CO_3-Hydrat darzustellen, so liegen doch noch Angaben vor, die auf die Existenz eines solchen hinweisen. Des niedern Wertes für 0° bei Mulder ist schon oben gedacht. Die Werte von Mulder sind sonst sehr zuverlässig, aber gerade bei leicht löslichen Salzen hat er bei 0° ungesättigte Lösungen gehabt, z. B. bei NH_4NO_3[1]).

Nun ist aber die Muldersche Angabe nicht die einzige, die für die Existenz eines höhern Hydrats bei 0° spricht. Gerlach[2]) will ein Tetrahydrat erhalten haben, das bis 60° (?) koexistenzfähig ist[3]). Morel[3]) erhielt ein Trihydrat, das sich bei gewöhnlicher Temperatur hält. Seine von Morel angegebene Kristallform ist von der des $K_2CO_3.2aq$ völlig verschieden[4]). Demnach scheint doch noch die Möglichkeit

[1]) Für NH_4NO_3 (rhombisch β) findet Mulder bei 0° 97 g, während Schwarz 118·3 angibt. Auch hier fragt es sich, ob nicht eine stabilere Modifikation als rhombisch β bei 0° vorliegt.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **26**, 461 (1887).

[3]) Bull. Soc. Française de Minéralogie **15**, 7 (1892).

[4]) Wie mir Prof. H. Traube (Berlin) freundlichst mitteilte.

eines bei 0° stabilen höhern Hydrats zu bestehen, und dann waren sowohl der Punkt — 6·7°, wie — 36·3° labil. In diesem Falle ist also die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei tiefern Temperaturen noch eine reziproke Umwandlung eintritt[1]).

Zunächst gebe ich die jetzt bekannten Gleichgewichte von $K_2CO_3 + H_2O$ in einer Fig. 9 und einer Tabelle wieder.

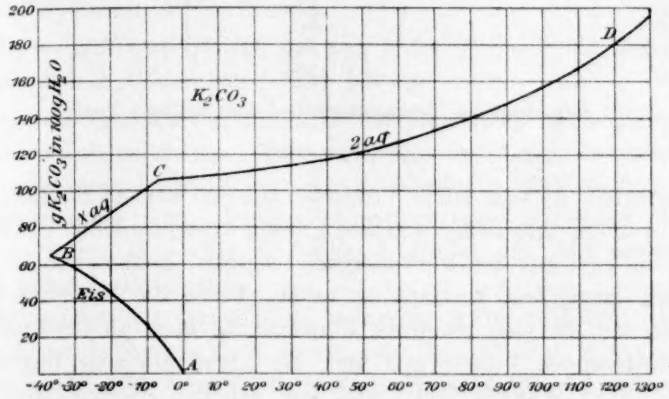


Fig. 9.
Die Gleichgewichte zwischen K_2CO_3 und H_2O
(neben jeder Kurve ist der Bodenkörper beigeschrieben).

Tabelle 15.
Gleichgewichte zwischen K_2CO_3 und H_2O.

Temperatur	Bodenkörper	g K_2CO_3 in 100 g H_2O	Autor
— 10°	Eis	27	de Coppet, Ann. Chim. Phys. (4) **25**, 528 (1872).
— 20	„	45	
— 30	„	58½	Interpoliert.
— 36·3	Eis + xaq	65½[2])	
— 6·8	xaq + $2aq$		Meyerhoffer
0	$2aq$	105	
25	„	113·5	

[1]) Fragt man sich, welche Salzpaare bessere Aussichten auf die Realisierung einer solchen Umwandlung bieten, so kommt in erster Linie das Li_2CO_3 in Betracht, dessen Löslichkeit viel geringer ist, zudem mit der Temperatur abnimmt (siehe Tabelle 176, S. 547 der Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer). Voraussetzung dabei ist, dass hierbei weder Doppelsalze, noch isomorphe Gemische auftreten. Ferner kommt das schwerlösliche $KHCO_3$ in Betracht. Vielleicht würde auch schon ein bis zu einem gewissen Druck eingeleitetes CO_2 jene Umwandlung ermöglichen, da das K_2CO_3 dadurch schwerlöslicher wird.

[2]) Die Konzentration ist extrapoliert.

Temperatur	Bodenkörper	g K_2CO_3 in 100 g H_2O	Autor
30	2 *aq*	114	
40	„	117	
50	„	121	
60	„	127	
70	„	133	
80	„	140	Mulder, S. 97.
90	„	147	
100	„	156	
110	„	167	
120	„	181	
130	„	196	

Die fettgedruckten Temperaturen bedeuten multiple Punkte.

Unterhalb 0° sind keine Versuche mit den beiden *Ba*-Salzen angestellt worden. Abgesehen von den grossen experimentellen Schwierigkeiten, die sich aus der Notwendigkeit ergeben, diese niedrigen Temperaturen lange Zeit konstant zu halten, boten die Versuche wenig Interesse dar, da eine reziproke Umwandlung nicht zu erwarten war. Die nachstehenden Mitteilungen über die kryohydratische Begrenzung der Guldberg-Waage-Fläche sind also lediglich theoretischer Natur.

Die folgende Fig. 10 zeigt die Verhältnisse bei den kryohydratischen Temperaturen:

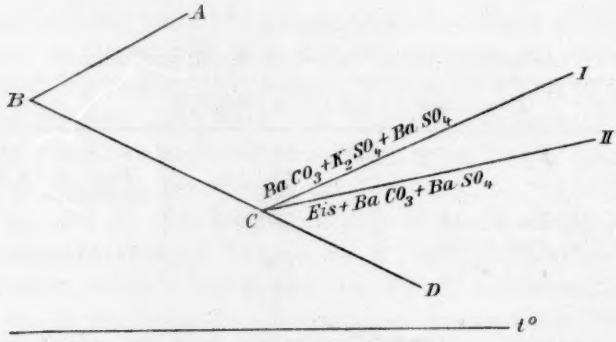


Fig. 10.
Die kryohydratische Begrenzung der Guldberg-Waageschen Fläche.

Es koexistieren in:

A[1]). Eis + $K_2CO_3 x\,aq$ + $BaCO_3$
B[2]). „ + „ + K_2SO_4

[1]) — 36·3°.
[2]) Ein klein wenig tiefer als — 36·3°.

C[1]). „ + K_2SO_4 + $BaCO_3$ + $BaSO_4$
D[2]). „ + „ + $BaSO_4$.

Es koexistieren auf der Kurve:

AB: Eis + $K_2CO_3 xaq$ + $BaCO_3$ mit von A nach B von Null an stetig wachsendem K_2SO_4-Gehalt in der Lösung.

BC: Eis + $BaCO_3$ + K_2SO_4 mit von B und C stetig abnehmendem K_2CO_3-Gehalt in der Lösung.

CD: Eis + K_2SO_4 + $BaSO_4$ mit von C bis D stetig bis Null abnehmendem K_2CO_3-Gehalt in der Lösung.

Die auf den Kurven I und II koexistierenden Bodenkörper sind der Kurve beigeschrieben. Man sieht, dass im Punkte C zunächst die Löslichkeitskurve I eintrifft, von der in Tabelle 13 (S. 534)) drei Punkte festgelegt worden sind. Dann aber trifft daselbst die bisher noch unbekannte Kurve II — Eis + $BaSO_4$ + $BaCO_3$ ein. Mit dieser Kurve hat es folgende Bewandtnis.

Betrachten wir irgend eine Isotherme unterhalb 0°. Wird die Form dieser Isotherme noch immer der für 25° (Fig. 4) analog sein? Die Antwort lautet verneinend, wie aus Figg. 11 und 12 ersichtlich.

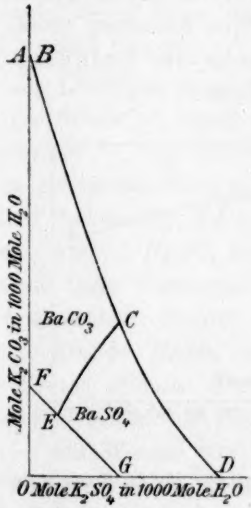


Fig. 11.
Isotherme zwischen 0° und — 1·55°.

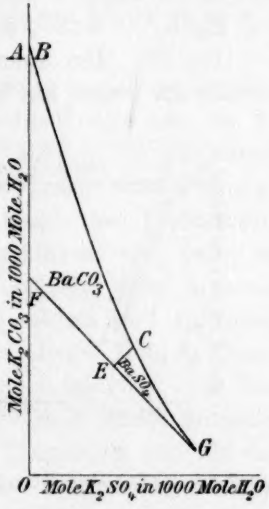


Fig. 12.
Isotherme unterhalb — 1·55°.

[1]) Unbekannt, zwischen 2. und 4.
[2]) — 1·55°.

In Figur 11, darstellend eine Isotherme zwischen 0° und — 1·55° — dem Kryopunkt von K_2SO_4 —, sehen wir eine neue Kurve *FEG*. *F* ist die Konzentration einer K_2CO_3-Lösung, *G* diejenige einer K_2SO_4-Lösung, welche bei der Temperatur der Isotherme gefriert. Wie man sieht, erreicht dann die Guldberg-Waage-Kurve auch nicht mehr den Endpunkt *O*, sondern stösst in einem Punkte *E* mit *FG* zusammen. In *E* koexistieren Eis + $BaCO_3$ + $BaSO_4$. Die Existenzgebiete von $BaSO_4$ und $BaCO_3$ werden dadurch verkleinert. Unterhalb — 1·55° (Figur 12) ist die Eiskurve noch weiter nach oben vorgerückt. Bei — 1·55° erreicht die Kurve *FEG* (Figur 11) fortschreitend gerade den Punkt *D*. Bei noch tieferer Temperatur geht ihr unterer Punkt auf der Kurve *DCB* nach oben. Die Guldberg-Waage-Kurve *CE* ist wieder kleiner geworden, und sie wird vollständig verschwinden, wenn die Eiskurve fortschreitend den Punkt *C* erreichen wird, wobei *G*, *E* und *C* zusammenfallen. Dann ist für $BaSO_4$ kein Existenzgebiet mehr vorhanden, d. h. es gibt bei und unterhalb dieser Temperatur keine Lösungen mehr, neben denen $BaSO_4$ existieren kann[1]). Die Temperatur nun, bei welcher die Guldberg-Waage-Kurve verschwindet, ist identisch mit der des Punktes *C* (Fig. 10), in dem nach Erreichen des Punktes *C* durch *E* und *G* im ersten Punkte Eis + $BaCO_3$ + K_2SO_4 + $BaSO_4$ als Bodenkörper auftreten, gerade wie im Punkte *C* (Fig. 10). Die untere Begrenzung der Guldberg-Waage-Fläche erhellt am besten aus folgender Figur:

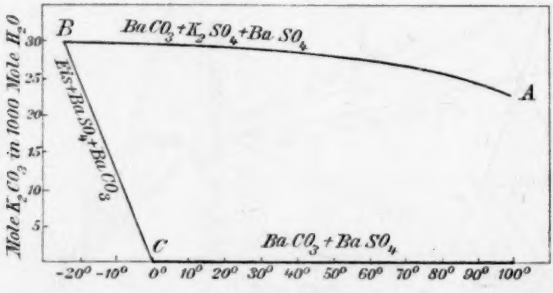


Fig. 13.

Projektion der Guldberg-Waage-Fläche auf die K_2CO_3-Temperaturebene.

Der Kurve sind die Bodenkörper beigeschrieben. Für *AB* sind drei Werte (für 100°, 80° und 25°) aus der neunten Kolumne der Ta-

[1]) Lösungen mit $BaCO_3$ am Boden können dagegen bis zum Kryopunkt von $K_2CO_3.xH_2O + K_2SO_4$ koexistieren.

belle 13 (S. 534) entnommen worden. Die Kurve CB verlässt bei 0° die Abszissenachse, die gleichzeitig die Löslichkeiten von $BaCO_3 + BaSO_4$ darstellt, ihre Richtung ist nicht näher bekannt, ebensowenig die Lage des Kryopunktes.

5. Versuche von Guldberg und Waage.

Von den zahlreichen Versuchen, die beide Forscher angestellt haben, sind die über die Einwirkung der Alkalicarbonate und -sulfate auf die beiden *Ba*-Salze am bekanntesten geworden. Ihre grosse Entdeckung — das Massenwirkungsgesetz — hat in der Form $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} =$ konstant, seinen kürzesten und prägnantesten Ausdruck gefunden.

Unsere Versuche haben nun die strenge Konstanz dieses Ausdrucks nicht bestätigen können (vgl. S. 539). Der Bedeutung der Arbeit von Guldberg-Waage entsprechend, geziemt es sich nun wohl, ihr Zahlenmaterial neu durchzurechnen, vielleicht dass hieraus sich der Grund der Abweichung ergibt.

Wie schon des öftern bemerkt, lassen sich die Versuche von Guldberg-Waage am besten an der Hand der Fig. 5 (S. 537) illustrieren. Ihre Lösungen legten Wege zurück, die mit den Linien a_1 a, b_1 b oder a_2 a, b_2 b parallel gingen.

Statt die Lösungen zu analysieren, wie es in der vorliegenden Abhandlung geschehen ist, zogen es Guldberg-Waage vor, die Analyse der Bodenkörper — also der beiden *Ba*-Salze — durchzuführen. Sie gingen von gewogenen Mengen, z. B. $BaSO_4$, aus, setzten eine gewisse Menge einer bekannten K_2CO_3-Lösung hinzu und bestimmten nach einiger Zeit, wieviel $BaSO_4$ noch übrig geblieben war, indem sie den ganzen Inhalt ihres Versuchsfläschchens auf ein Filter brachten, die *K*-Salze wegwuschen, hierauf das $BaCO_3$ mittels HCl entfernten und das zurückbleibende $BaSO_4$ wogen. Bei dieser Methode kann man mit jeder Lösung offenbar nur einen Versuch anstellen. Die Trennung der beiden Bodensalze von den beiden *K*-Salzen durch Filtration und Waschen — mit Wasser von derselben Temperatur wie die des Versuchs — ruft nach ihnen keine merkliche Verschiebung zwischen den beiden *Ba*-Salzen hervor.

In einigen Fällen kann man kontrollieren, ob der Gleichgewichtszustand, also etwa der Punkt b wirklich erreicht war. Guldberg und Waage gingen nämlich häufig sowohl von b_1 als auch von b_2 aus, d. h. also von äquivalenten K_2CO_3- und K_2SO_4-Konzentrationen.

Z. B. wurden[1]) (Serie Nr. 9) bei 3° 1 $BaSO_4$ + 1 K_2CO_3 + 100 H_2O zusammengebracht. y — die unveränderte Menge des $BaSO_4$ in % — wird mit der Zeit immer kleiner. Nach 50 Tagen hat es den Wert 96·5 %, nach 410 Tagen 95·9 und nach 421 Tagen ebenfalls 95·9 %. Das heisst, dass auf 1000 H_2O vorhanden sind 9·59 $BaSO_4$ + 0·41 $BaCO_3$ + 9·59 K_2CO_3 + 0·41 K_2SO_4 alles in Molen. Der Quotient betrug demnach $\frac{9{\cdot}59}{0{\cdot}41} = 23{\cdot}4$. Beim entgegengesetzten Versuche (Serie 10, S. 39) 1 $BaCO_3$ + 1 K_2SO_4 in 100 H_2O, ebenfalls bei 3°, stieg die Zersetzung an: in 60 Tagen auf 91·2 %, in 379 Tagen auf 91·6, in 400 Tagen auf 92·9, während sie nach 411 Tagen wieder auf 92·3 gesunken war (wobei man sich zu vergegenwärtigen hat, dass jeder Versuch in einem besondern Fläschchen ausgeführt wurde). Wählen wir die höchste Ziffer 92·9 % an zersetztem $BaCO_3$, so war die Zusammensetzung der Lösung 1000 H_2O, 9·29 $BaSO_4$ + 0·71 $BaCO_3$ + 9·29 K_2CO_3 + 0·71 K_2SO_4, mithin der Quotient $= \frac{9{\cdot}29}{0{\cdot}71} = 13{\cdot}1$. Der Abstand von dem obigen Werte 23·4 ist ein sehr grosser. Nun geben Guldberg und Waage an (S. 36), dass bei der Einwirkung von K_2SO_4 auf $BaCO_3$ der Endzustand nur sehr langsam erreicht wird, weil das gebildete $BaSO_4$ das $BaCO_3$ umkrustet. Demnach wäre der erstere Quotient 23·4 als der richtigere zu betrachten.

Sehr viele Versuche von Guldberg-Waage sind dadurch entstellt, dass bei ihnen noch kein Gleichgewicht vorhanden war, oder dass augenscheinlich Umkrustung eingetreten war. Die Autoren geben an (S. 103), „dass ihre Versuche bei 3° und 18° für die Berechnung nicht brauchbar seien, da die aktiven Massen der unlöslichen Stoffe innerhalb zu weiter Grenzen variierten." In Wirklichkeit ist es aber hauptsächlich das noch nicht erreichte Gleichgewicht, welches das Ergebnis ihrer Versuche beeinträchtigte.

Bevor wir auf die Diskussion einiger Versuchsreihen von Guldberg und Waage eingehen, seien einige Worte über die von diesen Autoren befolgte analytische Methode gesagt. Diese Methode bestand, wie gesagt, in der Auswaschung der *Ba*-Salze bis sämtliche löslichen Salze entfernt waren (S. 555). Aus folgender Fig. 14 kann man eine Vorstellung über die Richtung der Versuchsfehler gewinnen, welche bei dieser Methode auftraten.

Gesetzt wir hätten (Fig. 14) eine Lösung E, die mit $BaSO_4 + BaCO_3$

[1]) Guldberg und Waage, herausgegeben von Abegg, S. 39. Im folgenden wird stets die Seitenzahl von Abeggs Ausgabe, nicht die Originalseitenzahl, zitiert.

im Überschuss in Berührung ist. Verdünnen wir diese Lösung so langsam, dass sich das Gleichgewicht stets wieder herstellt, so bewegen wir uns längs *EmO*, nach *O* hinab. Verdünnen wir sehr rasch, so bleibt das $K_2CO_3 : K_2SO_4$ = konstant, wir bewegen uns in der Geraden *EnO*. Der wirklich eingeschlagene Weg *EpO* wird zwischen beiden, wie wohl sehr nahe an *EnO* liegen. Nun würde nur dann die Analyse richtige Werte ergeben, wenn der Weg *EnO* eingeschlagen gewesen wäre, denn dann hätte sich das Verhältnis des $BaSO_4$ zum $BaCO_3$ am Boden nicht geändert. Vermöge des wirklich eingeschlagenen Weges *EpO* sind aber die Lösungen reicher an K_2CO_3 geworden, woraus folgt: Die analytische Methode von Guldberg und Waage zeigt die Tendenz, einen zu hohen $BaSO_4$-Gehalt und einen zu niedrigen $BaCO_3$-Gehalt zu ergeben. Die wirklichen Fehler werden aber wohl sehr klein sein. Was beim Verdünnen eintreten wird, wenn bloss $BaSO_4$ am Boden liegt, zeigt Fig. 15, in der *E* der betr. Punkt ist, der bei Verdünnung den Weg *EO* zurücklegt. Gemäss ihrer früher besprochenen Form trifft er nirgends die Kurve *CO*, also bildet sich niemals beim Auswaschen $BaCO_3$. Vgl. Serie 17, S. 43, die sechs letzten Versuche, wo in der Tat 99·4—99·6 % $BaSO_4$ gefunden wurden. Lag dagegen nur $BaCO_3$ am Boden, so wird — ausser wenn es sich um sehr K_2CO_3-reiche Lösungen handelte, vgl. dazu S. 571 — beim Auswaschen die Kurve *CO* getroffen werden, die Analyse wird also weniger als 100 % $BaCO_3$ ergeben.

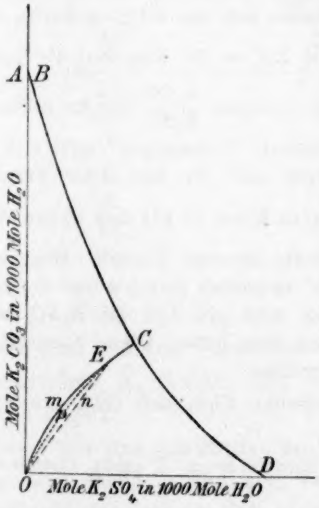


Fig. 14. Die Richtung der Versuchsfehler bei Guldberg und Waage.

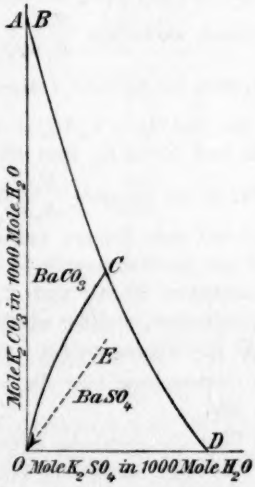


Fig. 15. Die Verdünnung von Lösungen in Berührung mit $BaSO_4$.

Gehen wir nach diesen allgemeinen Bemerkungen nun zur speziellen Besprechung über.

Eine grössere Versuchsreihe bei 4°, an andern Stellen ist 3° angegeben (Serie 9 und 10, S. 39 und insbesondere Serie 17, S. 49), kann hier nicht zur Diskussion gestellt werden, weil die Verhältnisse bei diesen Temperaturen sich prinzipiell von denen bei 25° und höhern Temperaturen unterscheiden[1]).

Guldberg und Waage haben ihre meisten Versuche bei 100° gemacht. Bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion auch am raschesten, mithin ist die grösste Aussicht vorhanden, dass Gleichgewicht erreicht war.

Zunächst haben Guldberg-Waage im dritten Teil ihrer grossen Arbeit[2]) eine Auswahl aus ihren Versuchen bei 100° nach später zu besprechenden Gesichtspunkten zusammengestellt. Dieselben ausgewählten Tabellen kehren dann noch einmal in einer spätern Arbeit wieder[3]). Es ist dies auch die Tabelle, die später van't Hoff[4]) benutzte, um an ihr die Konstanz des Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ zu demonstrieren. Wir geben hier die Tabelle nach van't Hoff wieder.

---

[1]) Ich schliesse dies aus folgenden Umständen. Im ersten Versuch der Serie 17 (Seite 42) wurden 1 Mol $BaSO_4$, 1 Mol K_2CO_3 und 100 Mole H_2O zusammengebracht. Nach 421 Tagen (in welcher Zeit das Gleichgewicht bereits erreicht war) waren 95·9% des $BaSO_4$ unverändert, es hatten sich also 4·1% in $BaCO_3$ verwandelt. Daraus ergibt sich $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 23{\cdot}4$ und $\Sigma K_2 = 10$. Nun lässt die Tabelle 13 ersehen, dass für fallende Temperaturen der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ für die Bodenkörperlösung von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ zunimmt. Extrapoliert ergibt sich für 4° rund 31 und für ΣK_2 etwa 33. Nun ergibt sich für den ersten Versuch der Serie Nr. 17 der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 23{\cdot}4$, also kleiner als der obige Wert 31, während wir nach frühern nur grössere Werte erwarten durften. Möglicherweise existiert bei der Temperatur 4° das bei 25° vergeblich gesuchte (vgl. S. 521) Doppelsalz zwischen $BaSO_4$ und K_2SO_4. Dann wäre ein Teil des K_2SO_4 mit dem $BaSO_4$ verbunden, und der wirkliche Quotient wäre höher. Dieser Umstand ist mir erst nach Beendigung meiner Versuche aufgefallen.

[2]) Untersuchung über die chemische Affinität. Christiania 1867. Abeggs Ausgabe S. 102.

[3]) Über die chemische Affinität. Erdmanns Journ. f. prakt. Chemie **127**, 92 (1879). Abeggs Ausgabe S. 148.

[4]) Svenska Vetenskaps-Akad. Handl. **21**, 30 (1886). — Ostwalds Klassiker Nr. 110, herausgegeben von Bredig, S. 46.

Es wurden zusammengebracht: $1\,BaSO_4$, $Q K_2CO_3$, $Q_1 K_2SO_4$ und $500\,H_2O$. Bezeichnet x die beobachtete zersetzte Menge $BaSO_4$, so wird unser Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = \frac{Q-x}{Q_1+x}$. Berechnen wir noch die Q- und Q_1-Mengen auf $1000\,H_2O$, indem wir mit 2 multiplizieren, so ergibt sich folgende

Tabelle 16.

für 100°.

Nr.	$2Q$	$2Q_1$	x	$2Q+2Q_1=\Sigma K_2$	$\frac{Q-x}{Q_1-x}=\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
I.	7	0	0·719	7	3·87
II.	5	0	0·5	5	4·0
III.	4	0	0·395	4	4·07
IV.	2	0	0·176	2	4·68
V.	4	0·5	0·2	4·5	4
VI.	5	0·5	0·3	5·5	4
VII.	6	0·5	0·408	6·5	3·94
VIII.	7·6	0·5	0·593	8·1	3·8
IX.	4	1·0	0	5·0	4

Auf den ersten Blick hat es in der Tat den Anschein, dass die Werte in der letzten Kolumne unregelmässig um die Zahl 4 schwanken. Bei näherer Betrachtung ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Ordnen wir zu diesem Behufe die Tabelle wieder nach ihren Konzentrationen, so erhalten wir folgende

Tabelle 17.

Nr.	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
IV.	2	4·68
III.	4	4·07
V.	4·5	4·0
II.	5	4·0
IX.	5	4·0
VI.	5·5	4·0
VII.	6·5	3·94
I.	7·0	3·87
VIII.	8·1	3·8

Wie man aus den Versuchen ersieht, fallen offenbar die Quotienten mit steigendem K_2-Gehalt, nur in der Mitte scheint eine Art Wendepunkt zu liegen.

Sehen wir uns die Motive an, welche Guldberg und Waage dazu führten, aus ihren zahlreichen Versuchen bei 100° gerade diese neun auszuwählen. Sie stützen sich hierauf auf die Ergebnisse ihrer Serie 13 (Abeggs Ausgabe, S. 41), die wir zunächst betrachten wollen.

Tabelle 18.

Serie Nr. 13. $T = 100°$.

n Mole $BaSO_4$ + 1 Mol K_2CO_3 + 500 Mole H_2O.

(x bedeutet die zersetzte, y die unzersetzte Menge des unlöslichen Stoffes).

n	x	y	Stunden	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
$^3/_4$	15·5	9·5	163	5·4
$^1/_2$	16·6	32·9	109	5·0
1	17·5		70	4·7
2	16·3	182·3	63·3	5·1
4	14·8	381·5	63·5	5·8
5	18·5	480·3	113	4·4

Der dritte Versuch ist identisch mit dem in der Tabelle 16, sub IV erwähnten. Die letzte Kolumne habe ich hinzugefügt. Wäre Gleichgewicht eingetreten, so müssten die Werte dieser Kolumne konstant sein, ihre Verschiedenheit zeigt, dass das Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Dieser Umstand war aber Guldberg und Waage unbekannt, und sie suchen die Ursache an einem ganz andern Ort. Sie sagen (Abeggs Ausgabe, S. 101):

„Aus der Betrachtung der Versuche (Serie 13) schliesst man, dass durch Vermehrung der Massen dieser Stoffe[1]) die Wirkung sich nur sehr wenig ändert, das heisst, die aktiven Massen selbst variieren nur innerhalb ziemlich enger Grenzen. Man könnte also die Versuche, konstante aktive Massen zu haben, verwirklichen, indem man passende Mengen der beiden unlöslichen Stoffe wählt. Leider sind unsere Versuche nicht unter diesen Bedingungen angestellt, und um die Berechnung auf sie anzuwenden, muss man diejenige wählen, welche sie erfüllen. Wir wollen also die Versuche behandeln, wo die zersetzten Mengen zwischen 0·75 und 0·85 variieren, und wo eine Molekel unlöslichen Salzes + 500 Molekel Wasser vorhanden sind: diese Versuche sind die einzig vergleichbaren; denn betrachtet man das System, welches 1 Molekel $BaSO_4$ + 1 Molekel K_2CO_3 + 100 Molekeln H_2O enthält, ein System, welches identisch ist mit demjenigen von 5 Molekeln $BaSO_4$ + 5 Molekel K_2CO_3 + 500 Molekeln H_2O, so ersieht man, dass es nicht mit den Systemen zu vergleichen ist, die aus 1 Molekel $BaSO_4$ + Q Molekeln K_2CO_3 + 500 Molekeln bestehen."

Guldberg und Waage verwarfen also die meisten Versuchsreihen und wählten zum Beweise ihres Satzes aus zwei andern grössern Serien jene

[1]) Genannt sind die beiden unlöslichen *Ba*-Salze.

Versuche heraus (bereits oben Tabelle 16 und 17, S. 559 mitgeteilt), die ihnen die Konstanz des Ausdruckes $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ zu beweisen schienen[1]).

Wir wollen nun jene beiden Serien, aus denen Guldberg und Waage ihre definitiven, später von van't Hoff übernommenen Zahlen auswählten, zunächst hier mitteilen. Es sind dies Serie 12 und 15 (Abegg, Seite 40 und 41, sowie Seite 102 und 148). Die Zahlen, die von Guldberg und Waage aus der Tabelle ausgewählt wurden, sind in der ersten Kolumne durch einen Stern * hervorgehoben, während ich in der vorletzten Kolumne wieder den Wert für $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ und in der letzten der Wert für ΣK_2 hinzugefügt habe.

Tabelle 19.

Serie Nr. 12. Temperatur 100°.

1 Mol $BaSO_4$ + n Mole K_2CO_3 + 500 Mole H_2O.

a. Die K_2CO_3-Lösung, von der 15·7 ccm äquivalent 1 g $BaSO_4$, war nicht rein.

Nr.	n	x	y	t (Stunden)	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$	ΣK_2
1.	1/4	3·6	96·4	55	5·9	0·5
2.	1/2	7·9	92·0	55	5·3	1
3.	1	17·5	—	70	4·7	2
4.	2	36·1	63·3	109	4·5	4
5.	3	56·9	42·6	109	4·3	6
6.	4	78·2	20·9	109	4·1	8
7.	5	96·2	2·3	113	4·2	10
8.	7·5	98·4	2·5	112	6·6	15
9.	7·5	97·1	3·0	163	6·7	15
		b. 1 g $BaSO_4$ äquivalent 15·5 ccm der neuen Lösung.				
10.*	1	—	82·4	89	4·68	2
11.*	2	—	60·5	67	4·06	4
12.*	2·5	—	50·0	71	4·00	5
13.	3·5	—	25·4	67	3·69	7
14.*	3·5	—	28·1	71	3·87	7
15.	5	99·2	1·0	69	4·05	10
16.	6	—	2·9	62	5·18	12

Für die erste Hälfte der Versuche 1.—9. habe ich die vorletzte Kolumne aus den x-Werten, für Versuche 10.—16. aus den y-Werten berechnet. Bei den Versuchen 7, 8, 9, 15, 16 lag wohl wieder Um-

[1]) An der zitierten Stelle sprechen sie übrigens noch nicht von der Konstanz des Quotienten. Sie berechnen daselbst die zersetzte Menge und finden sie mit dem Experimente identisch. Dass ihre Anschauungen in der Konstanz von $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ Ausdruck finden, erkannten sie erst 1879, siehe Abeggs Ausgabe S. 147.

krustung des nur noch spärlich vorhandenen $BaSO_4$ vor, die Lösungen befanden sich also bereits im $BaCO_3$-Felde.

Die Versuche 1.—9. sub a. haben Guldberg und Waage ganz verworfen, offenbar weil die K_2CO_3-Lösung nicht rein war. Die vergleichbaren Versuche mit gleicher ΣK_2 stimmen aber genügend überein, wie Versuch 3. und 10. ($\Sigma K_2 = 4$) mit den Quotienten 4·68 und 4·7, ferner Versuche 7. und 15. ($\Sigma K_2 = 10$) mit resp. 4·2 und 4·05. Weniger gut stimmen dagegen Versuch 4. und 11. ($\Sigma K_2 = 4$) mit resp. den Quotienten 4·5 und 4·06, wobei zu beachten ist, dass Versuch 4. länger dauerte als Versuch 11., nämlich 109 gegen 67 Stunden, also ceteris paribus sicherer war. Lässt man aber die Versuche sub a. gelten, so zeigen Nr. 1—6 unzweideutig ein Fallen des Quotienten mit ansteigender K_2-Konzentration.

Die zweite Versuchsserie, aus der Guldberg und Waage ihre definitiven Resultate auswählten, war Serie 15 (Abeggs Ausgabe S. 41). Die Numerierung schliesst sich an die der Tabelle 19 an.

Tabelle 20.

Temperatur 100°.

1 Mol $BaSO_4$ + n Mole K_2CO_3 + m Mole K_2SO_4 + 500 Mole H_2O.

Nr.	n	m	y	t (Stunden)	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$	ΣK_2
17.	1·5	0·25	97·7	74·5	5·4	3·5
18.	1·5	0·25	96·9	120	5·2	3·5
19.*	2	0·25	79·6	69	4·0	4·5
20.	2	0·25	82·4	110·5	4·3	4·5
21.	2	0·25	84·9	40	4·6	4·5
22.	2	0·25	86·7	69	4·9	4·5
23.*	2·5	0·25	69·9	75	4·0	5·5
24.*	3	0·25	59·1	75	3·9	6·5
25.*	3·8	0·25	40·7	89	3·8	8·1
26.	4	0·25	43·0	40	4·2	8·5
27.	6	0·25	4·4	74	4·2	12·5
28.*	2	0·50	0·5	118·5	4 ?	5 ?

Der letzte Versuch dieser Tabelle ist durch irgend einen Druckfehler entstellt, vielleicht soll 0·5 den Wert für x bedeuten, statt für y.

Wie man aus den mit einem * gekennzeichneten Werten ersieht, haben Guldberg und Waage die Versuche 17. und 18., die kleine Konzentrationen und hohe Quotienten aufweisen, gemäss ihrer Annahme (Seite 560) fortgelassen. Von den vier identischen Versuchen 19.—22. haben sie Versuch 19. gewählt, wiewohl kein besonderer Grund für dessen Bevorzugung vorzuliegen scheint. Der Mittelwert der Quotienten

aller vier Versuche ist 4·45, und der längst andauernde Versuch 20. hat den Quotienten 4·3.

Wiewohl also die angeführten Versuche erheblichen Unsicherheiten unterliegen, so geht doch aus den eigenen Zahlen der Autoren hervor, dass von einer Konstanz des Quotienten keine Rede sein kann. Derselbe steigt vielmehr mit zunehmender Verdünnung, und zwar von etwa 3·8 bis 5·9, falls die Konzentration gleichzeitig von 8·1 auf 0·5 sinkt.

Übrigens haben Guldberg und Waage selbst diese Tatsache in einer Tabelle zum Ausdruck gebracht, die ein Resumé von verschiedenen ihrer Versuche darstellt, und die den Einfluss der Konzentration auf jenen Quotienten deutlich zum Ausdruck bringt. Es ist dies die Serie Nr. 14. (Abeggs Ausgabe, S. 41). Ich füge zu dieser Tabelle in den drei letzten Kolumnen die Werte von $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ und ΣK_2 und die Dauer des Versuches — in Stunden — hinzu.

Tabelle 21.

Temp. 100°. 1 Mol $BaSO_4$ + 1 Mol K_2CO_3 + n Mole H_2O.

n	x	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$	ΣK_2	Dauer (in Stdn.)
66·67	27·0	2·7	15	36
100	24·0	3·2	10	70
500	17·5	4·7	2	117
600	15·8	5·3	1·67	27
1000	15·0	5·7	1	79

Die Beziehung zwischen dem Quotienten und der Konzentration tritt aus dieser Tabelle noch deutlicher hervor, als aus dem Vorigen. Es bleibt unklar, weshalb Guldberg und Waage wenigstens in ihrer spätern Arbeit vom Jahre 1879, diese von ihnen selbst aufgestellte Tabelle 21 vollständig ignorierten. Möglicherweise glaubten sie, diese Versuche, die verschiedenen Versuchsreihen abstammten, und deren Dauer keine allzulange war, verwerfen zu sollen. Überdies führen beide Autoren schon in ihrer ersten Arbeit vom Jahre 1867 (Abeggs Ausgabe, S. 34) als allgemeines Resultat an, dass Vermehrung des Wassers die Bildung von $BaCO_3$ verringert. Das heisst doch, dass bei grösserm Wasserzusatz, also bei fallender K_2-Konzentration die Menge des K_2CO_3 und mit ihm auch $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ ansteigt.

Die vorstehenden Ausführungen massen sich keineswegs an, die Bedeutung der Versuche von Guldberg und Waage herabzusetzen.

Man wird im Gegenteil dem Forscherpaar eine noch grössere Anerkennung zollen müssen, dass sie ihr Gesetz unbeschadet der kleinen experimentellen Abweichungen aufrecht erhielten. Und wenn eine Nachprüfung ihres Zahlenmaterials die strenge Konstanz des Quotienten nicht bestätigen konnte, so erscheint dieser Einwand verschwindend im Vergleiche mit den grundlegenden theoretischen Ergebnissen der berühmten Untersuchung[1]).

6. Versuche von Dulong[2]).

Die für ihre Zeit ungewöhnlich bedeutende Arbeit von Dulong scheint bisher kaum die Beachtung gefunden zu haben, die sie verdient. Der experimentelle Teil dieser Untersuchung zeichnet sich durch eine genaue Beschreibung aller Versuchsumstände aus. Es wurden nur wenige, aber planvolle Versuche (sechs bis sieben an der Zahl), und diese mit grösster Exaktheit durchgeführt. Die Versuche sind von derselben Art, wie die von Guldberg und Waage. Dulong ging von b_2 und b_1 (Fig. 5, S. 537) aus. Nach kurzem Kochen bei 100° hatten sich die beiden Lösungen wohl genähert, jedoch noch nicht den Gleichgewichtszustand b erreicht.

Beispielsweise wurde (Versuch C, S. 282) 10 g K_2CO_3 und 7·660 g Na_2CO_3, von denen jedes 3·07 g CO_2 enthalten[3]), ein jedes für sich in 250 g H_2O gelöst und während zwei Stunden mit je 8 g $BaSO_4$ gekocht. Die K_2CO_3-Lösung hatte 2·185 g $BaCO_3$, die Na_2CO_3-Lösung nur 1·833 g $BaCO_3$ erzeugt[4]).

---

[1]) Nach Abschluss dieses Kapitels fand ich in den „Modernen Theorien der Chemie" von Lothar Meyer, 5. Aufl., 1884, S. 526, eine sehr richtige Kritik der Versuche von Guldberg und Waage. Der Autor erkennt, dass 1. die Verfasser häufig das Gleichgewicht nicht erreichten, 2. der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ bei höhern Temperaturen kleiner ist als bei niedrigen, und 3. der Quotient von der Konzentration abhängig ist. Er zitiert ebenfalls die (Seite 563) mitgeteilte Tabelle 21, aus der jene Abhängigkeit klar hervorgeht.

[2]) Recherches sur la décomposition mutuelle des sels insolubles et des sels solubles. Ann. de chimie **82**, 275 (1812).

[3]) Dulong spricht hier von souscarbonate de potasse und soude. Dass er darunter neutrale Carbonate versteht, geht aus der CO_2-Menge hervor. Nach unsern heutigen Atomgewichten enthalten übrigens 10 g K_2CO_3 3·186 g CO_2 und 7·660 g Na_2CO_3 3·177 g CO_2. Dulong arbeitete also mit vergleichbaren Mengen der Carbonate.

[4]) Aus der gebildeten $BaCO_3$-Menge berechnet sich, dass in der ersten Lösung der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 5{\cdot}53$, in der zweiten $\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4} = 6{\cdot}77$ gewesen ist. Die

Im Gegenversuche (E, S. 285) wurden 20 g kristallisiertes Natriumsulfat und 10·367 g K_2SO_4, ein jedes für sich, in 260 g H_2O und während zwei Stunden mit 20 g $BaCO_3$ gekocht. Die beiden Sulfate enthalten 4·433 g „acide sulfurique réel“[1]). Nach dem Kochen hatten sich bei der $NaSO_4$-Lösung 10·170 g $BaSO_4$, bei der K_2SO_4-Lösung 9·870 g $BaSO_4$ gebildet[2]).

In einem dritten Versuch endlich (D, S. 284), wird festgestellt, dass eine gemischte Lösung z. B. von 7 g K_2SO_4 und 6 g K_2CO_3 in 250 g H_2O beim Kochen $BaSO_4$ nicht angreift, wohl aber $BaCO_3$[3]).

Welche Deutung gibt der Autor diesen Versuchen? Er spricht sich wie folgt aus (S. 293):

„Aus den oben dargelegten Tatsachen geht hervor, 1. dass alle unlöslichen Salze von dem Kalium- und Natriumcarbonat zersetzt werden, dass aber der wechselseitige Austausch der Bestandteile (principes) dieser Salze in keinem Falle bis zum Ende verläuft; oder, mit andern Worten, dass die Zersetzung der Carbonate nur eine partielle ist; 2. dass alle löslichen Salze, deren Säure mit der Base der unlöslichen Carbonate ein unlösliches Salz bilden kann, von diesen Carbonaten zersetzt werden, bis die Zersetzung einen gewissen Grad erreicht, der nicht weiter überschritten werden kann.“

Dieser einwandsfreien Fassung der Versuchsergebnisse fehlt aber noch der Schlussstein: die Erkenntnis, dass bei 1. und 2. schliesslich

---

Konzentration in der K_2CO_3-Lösung betrug auf 1000 H_2O $\Sigma K_2 = 5{\cdot}21$. Die Grösse des Quotienten im Vergleich mit der Konzentration (vgl. Tabelle 13) beweist, dass das Gleichgewicht noch nicht erreicht war, wie auch bei der kurzen Dauer des Versuches leicht erklärlich.

[1]) 10·367 g K_2SO_4 enthalten 4·76 g SO_3, 20 g Glaubersalz, 4·97 g SO_3. Die Abweichung dieser beiden Zahlen von 4·433 ist so gross, dass es ungewiss wird, was unter „acide sulfurique réel“ zu verstehen ist.

[2]) Berücksichtigen wir bei diesem Doppelversuch bloss die K_2SO_4-Lösung, so war hier bei einer Konzentration von $\Sigma K_2 = 4{\cdot}121$ der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 2{\cdot}46$. Derselbe ist von dem beim Versuche C gefundenen 5·53 erheblich verschieden und nähert sich mehr der richtigen Zahl 3·7, wie sie aus unserer Tabelle 13 (Seite 534) für die Konzentration $\Sigma K_2 = 4$ hervorgeht. Der Grund, warum Dulong bei seinem zweiten Versuche richtigere Zahlen erhielt, liegt auf der Hand, er hatte bei einer kleinern Konzentration 4·12 statt 5·21 eine erheblich grössere Molmenge des einwirkenden *Ba*-Salzes genommen, 20 g $BaCO_3$ statt 8 g $BaSO_4$.

[3]) Dulong hat noch eine ganze Reihe von Salzen auf ihre doppelte Zersetzlichkeit geprüft und bei den meisten eine partielle, bei andern aber, so bei der Einwirkung von den Alkalicarbonatlösungen auf $PbSO_4$, eine totale Zersetzung festgestellt. Diese Versuche Dulong werden wieder Beachtung finden, wenn einmal das Studium der reziproken Salzpaare in systematischere Bahnen einlenken wird.

gleiche Lösungen erzielt werden, wenn es sich um dasselbe Salz, z. B. $BaSO_4$, handelt. Bei den Versuchen Dulongs ist diese Gleichheit (wegen der zu kurzen Versuchsdauer) nicht erreicht worden (vgl. die Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ beim Versuch C. und E.). Dulong ist diese Nichtübereinstimmung aufgefallen, da ihm wie allen Chemikern der Bertholletschen Zeit die Idee des Gleichgewichts eine ganz geläufige war. Die Erklärung, die Dulong von der Verschiedenheit der beiden Endlösungen gibt, ist charakteristisch für jene Zeit, in der die Chemie ihre theoretische Begründung in den Lehrsätzen der analytischen Mechanik suchen zu müssen glaubte. Dulong nimmt an, dass sich zwischen beiden Grenzlösungen ein Intervall erstreckt, in welchem keine Reaktion, weder mit $BaCO_3$, noch mit $BaSO_4$ eintritt[1]), und begründet dies mit der nachfolgenden mechanischen Analogie.

(Seite 301): „Vergleicht man die Resultate der Versuche C. und E., so sieht man, dass die Lösung, die nicht mehr auf das unlösliche Salz[2]) einwirken kann (Versuch C.), viel alkalischer ist, als diejenige, die keine Wirkung mehr auf das unlösliche Carbonat hat (Versuch E.). Diese Differenz kann gemessen werden durch das Verhältnis der Menge von Kohlensäure zu der der Schwefelsäure, welche sich in dem Momente in der Lösung befinden[3]). Wenn das Kaliumcarbonat das Baryumsulfat nicht mehr zersetzen kann, verhält sich die in der Flüssigkeit zurückbleibende Kohlensäure zu der Schwefelsäure ungefähr wie 3 : 1, und wenn das Kaliumsulfat nicht mehr auf das Baryumcarbonat einwirken kann, so stehen diese beiden Säuren im Verhältnisse zu 3 : 2, woraus hervorgeht, dass die erstere Flüssigkeit viel alkalischer ist als die zweite[4]).

Es ist leicht, sich von dieser Verschiedenheit Rechenschaft abzulegen, wenn man die Bedingungen des Gleichgewichts betrachtet, das sich in beiden Fällen einstellt. Wenn das Kaliumsulfat das Baryumcarbonat nicht mehr zersetzt, so ist das darauf zurückzuführen, dass der Überschuss des Alkalis, das sich in der Flüssigkeit entwickelt hat, derjenigen

---

[1]) Hier ist wohl zum ersten Male das Prinzip der „falschen Gleichgewichte" (Duhem) ausgesprochen.

[2]) Soll heissen $BaSO_4$.

[3]) Hier tritt zum ersten Male der Quotient $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ $\left(\text{resp. } \frac{CO_2}{SO_3}\text{ ?}\right)$ auf. Dulong fand also sofort die zweckmässigste Formel für die quantitative Darstellung seiner Versuchsergebnisse (siehe auch weiter unten Kap. 9 bei Malaguti).

[4]) Wir erhielten oben andere Quotienten, 5·53 : 1 und 2·46 : 1. Dulong hat vielleicht Gewichte CO_2 mit denen von SO_3 (?) verglichen.

Kraft das Gleichgewicht hält, mit der sich das Baryumsulfat unter diesen Umständen zu bilden bestrebt ist. Wenn das Kaliumcarbonat das Baryumsulfat nicht mehr zersetzen kann, so ist das darauf zurückzuführen, dass der Alkaliüberschuss der Flüssigkeit nicht mehr hinreicht, die diesem Salze ($BaSO_4$) eigene Kohäsion zu überwinden; nun weiss man aber, dass, um den Effekt der Kohäsion eines Körpers zu überwinden, falls dieser Effekt schon fertig vollzogen ist, eine grössere Kraft gebraucht wird als diejenige, welche gerade nötig wäre, um sich der Vollziehung desselben Effektes zu widersetzen[1]). Demnach muss das Kaliumcarbonat aufhören, das Baryumsulfat zu zersetzen, bevor noch die Schwefelsäure und die Kohlensäure jenes Verhältnis erreichen, in dem diese beiden Säuren beim inversen Versuch stehen.

Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass ein Gemenge von Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat, in dem das Verhältnis der Schwefelsäure zu der Kohlensäure sich zwischen den beiden Grenzen befindet, die ich angegeben habe, keinerlei Wirkung, weder auf das Baryumsulfat, noch auf das Baryumcarbonat haben kann[2]): und auch dies wird vom Experiment bestätigt[3]).

Ich habe schon erwähnt, dass man für andere unlösliche Salze andere Verhältnisse finden wird, aber immer ist zwischen den Grenzwerten ein mehr oder minder beträchtliches Intervall vorhanden."

Wir wissen heute, dass diese Anschauung eine unrichtige ist, dass die von Dulong angenommenen reaktionslosen Zwischenlösungen nicht existieren, und das, was Dulong als einen Stillstand der Reaktion betrachtete, nur eine sehr langsame Reaktionsgeschwindigkeit war. Immerhin erscheint es bemerkenswert, dass Dulong nach einer Erklärung sucht, der wieder eine Gleichgewichtsvorstellung zugrunde liegt.

Auch bezüglich des Einflusses der Konzentration hat sich Dulong kurz geäussert (l. c. S. 280). Durch eigene Versuche, die nicht angeführt werden, hat er sich davon überzeugt, dass die verschiedenen Grade

---

[1]) Ich ziehe vor, diese Stelle auch im Original wiederzugeben: „or, on sait que pour vaincre l'effet de la cohésion d'un corps, quand cet effet est accompli, il faut une force plus grande que celle qui serait précisément nécessaire pour s'opposer à l'accomplissement du même effet."

[2]) Der Sperrdruck rührt von mir her.

[3]) Es sei jedoch ausdrücklich hervorgehoben, dass in der Abhandlung Dulongs kein Versuch erwähnt wird, wobei eine gemischte Lösung weder auf $BaSO_4$, noch auf $BaCO_3$ einwirkt. Im Versuche D. (vgl. S. 565) wirkt eine gemischte Lösung nicht auf $BaSO_4$, wohl aber auf $BaCO_3$ ein.

der Konzentration das Resultat der Zersetzung nur sehr unwesentlich beeinflussen.

Die weitern theoretischen Erklärungen, die Dulong an die von ihm beobachteten Erscheinungen knüpft, leiden, kurz gesagt, daran, dass Dulong mit den beiden unklaren Begriffen, der Affinität und der Kohäsion, belastet ist. Dem Zuge seiner Zeit folgend, glaubt er, seine Versuche vom Standpunkt der Affinität aus beleuchten zu müssen[1]). Dass hierdurch eher alles andere als eine Erklärung seiner Ergebnisse erfolgen konnte, liegt auf der Hand. Immerhin kommt er zu dem Resultat (S. 296), dass die doppelte Zersetzung nicht von der Affinität, sondern von andern Ursachen herrühren müsse.

Das Niveau der Dulongschen Untersuchung muss als ein relativ hohes bezeichnet werden; wenige, aber den Kern der Frage treffende Versuche, die mit vergleichbaren Mengen streng quantitativ durchgeführt werden, in der Diskussion die sichere Handhabung des Gleichgewichtsprinzips, auch wenn dasselbe neben den erbgesessenen Begriffen der Affinität und der Kohäsion sich nicht zur Alleinherrschaft durchringen kann. Nur einen wichtigen Faktor hat Dulong merkwürdigerweise vollständig übersehen: die Zeit.

7. Versuche von Heinrich Rose[2]).

43 Jahre nach Dulong hat H. Rose die doppelte Zersetzung studiert. Diese Arbeit hat unsere Kenntnisse in theoretischer Beziehung kaum gefördert, sie steht in jeder Hinsicht hinter der Untersuchung von Dulong zurück. Der wesentliche Mangel bei Rose besteht darin, dass ihm die Idee des Gleichgewichts nicht geläufig ist. Umsomehr operiert er dagegen mit der „Verwandtschaft" und führt z. B. die doppelte Zersetzung in folgender Weise geradezu auf die Verwandtschaften zurück.

Nachdem er sich davon überzeugt hat, dass es das bei der Einwirkung einer K_2CO_3-Lösung auf $BaSO_4$ entstehende K_2SO_4 ist, das die völlige Zersetzung des $BaSO_4$ verhindert, erklärt er diese Tatsache wie folgt (S. 486):

„Offenbar ist es besonders die Verwandtschaft des schwefelsauren Alkalis zur schwefelsauren Baryterde und auch die des schwefelsauren

[1]) Diese Gewohnheit hat sich noch viele Jahrzehnte erhalten. Ob der Wissenschaft hieraus ein besonderer Vorteil erwachsen ist, muss dahingestellt bleiben.

[2]) Über die Zersetzung unauflöslicher Salze mittels der Lösungen auflöslicher Salze: Pogg. Ann. **94**, 481 (1855); ibid. **95**, 96 u. 426 (1855).

Alkalis zum kohlensauren, wodurch die Zersetzung der schwefelsauren Baryterde durch letzteres verhindert wird. Wir kennen zwar noch nicht Verbindungen von schwefelsaurem Alkali und von schwefelsaurer Baryterde, sowie von schwefelsaurem Alkali und von kohlensaurem Alkali im festen und im kristallinischen Zustand, dass sie aber bestehen, letztere in ihrer Lösung im Wasser, geht aus diesen Versuchen zum Teil hervor[1]."

Es wurden 3·208 g $BaSO_4$ mit einer Lösung von 1·902 g K_2CO_3 in der 60fachen Menge Wasser eine halbe Stunde gekocht. In der Lösung war das Verhältnis $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 8$. Einen ähnlichen Versuch hatte schon früher R. Philipps[2]) gemacht und hatte den Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = \pm 4$ gefunden. Wiewohl es nun Rose bekannt war, dass das abweichende Resultat von Philipps auf ein längeres Kochen durch zwei Stunden zurückzuführen war, so ist es ihm doch nicht eingefallen, diesem Einfluss der Zeit näherzutreten, wahrscheinlich deshalb, weil ihm die Vorstellung des Gleichgewichts ganz und gar abging[3]).

---

[1]) Die Eigentümlichkeit der Reaktion soll also durch die Verwandtschaft — durch die Existenz von Doppelsulfaten und Alkalidoppelsalzen — erklärt werden. Nun sind diese Doppelsalze nicht bekannt, aber der Autor schliesst auf ihr Bestehen aus der Reaktion, eine Schlussfolgerung, die wohl sehr angreifbar ist. — Es sei übrigens bemerkt, dass Rose am Schlusse seiner Abhandlung Bedenken gegen die ausschliessliche Wirkung der Verwandtschaft bei dieser Reaktion geäussert hat (Pogg. Ann. **95**, 438. 1855). Seine Versuche hatten ihn eines bessern belehrt, und in echt wissenschaftlicher Weise zögert er nicht, seine Ausgangshypothese aufzugeben. Wenn ich trotzdem die vom Autor selbst widerrufene Stelle zitiert habe, so geschah dies hauptsächlich deshalb, weil sie mir für die Anschauungen jener Epoche — zumal in Deutschland — charakteristisch erschien.

[2]) Über eine Anomalie bei der chemischen Verwandtschaft: Journ. of Science and the Arts, Nr. 1, 1816, S. 80 (diese Zeitschrift war mir nicht zugänglich). Eine deutsche Übersetzung erschien in Schweiggers Journ. 1825, 290. Aus derselben geht hervor, dass Philipps beim Kochen von $BaSO_4$ mit einer K_2CO_3-Lösung, von 100 Teilen $BaSO_4$ 23 Teile sich in $BaCO_3$ umwandeln sah. Beim Kochen von $BaCO_3$ mit einer K_2SO_4-Lösung erhielt er andere Verhältnisse, woraus er schliesst, dass die Zersetzung in beiden Fällen nicht vollständig war, indem die Mischungen „nicht genugsam digeriert wurden". Er geht nun ganz sachgemäss von einer Lösung aus, die in der Mitte zwischen seinen beiden Endlösungen liegt, und hofft, dass dieselbe weder $BaSO_4$, noch $BaCO_3$ angreifen würde, findet aber, dass das $BaSO_4$ etwas zunimmt.

[3]) Hervorgehoben seien noch die Versuche über die Zersetzung weiterer unlöslicher Salze von $PbSO_4$, $BaCrO_4$ usw. durch Alkalicarbonate. Wie bei dem ausgezeichneten analytischen Chemiker nicht anders zu erwarten, laufen dazwischen auch allerlei analytische und Trennungsmethoden unter.

Die Popularität der Untersuchung von Heinrich Rose ist auf die dort angeführten Schmelzversuche zurückzuführen. Das Resultat dieser Versuche ist, was das Kalium anbelangt, kurz folgendes: $BaSO_4$ wird durch K_2CO_3 beim Schmelzen erst dann völlig in $BaCO_3$ verwandelt, wenn auf 1 Atom $BaSO_4$ 6—7 Atome K_2CO_3 angewandt werden, bei weniger K_2CO_3 bleibt ein Teil des $BaSO_4$ unzersetzt. Bei Schmelzung von $BaCO_3$ braucht man gleicherweise 3—4 Atome K_2SO_4, um das $BaCO_3$ vollständig in $BaSO_4$ zu verwandeln. Diese Ergebnisse Roses sind in alle Lehrbücher übergegangen.

Dass in den Resultaten Roses eine theoretische Unmöglichkeit liegt, habe ich mich an anderer Stelle[1]) nachzuweisen bemüht. Ist $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System, so kann eine noch so grosse Menge K_2SO_4 das $BaCO_3$ niemals in $BaSO_4$ verwandeln, weil sich eben $BaCO_3$ und K_2SO_4 miteinander vertragen. Die falschen Resultate Roses ergaben sich daraus, dass seine analytischen Methoden, die Zusammensetzung der Schmelze zu ergründen, fehlerhaft waren. Auf Grund unserer gewonnenen Erfahrungen können wir jetzt Roses Analysen kritisch besprechen.

Bringt man je ein Mol $BaCO_3$, K_2SO_4 und H_2O bei 25° zusammen, so muss das K_2SO_4 zunächst die Lösung sättigen, sodann auch diejenige Menge von K_2CO_3 erzeugen, die in der Bodenkörperlösung von $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$ enthalten ist. Die ΣK_2 beträgt aber in dieser Lösung 32·32 (siehe Tabelle 13). Ein Mol Wasser wird daher 0·03232 Mole K_2 beanspruchen, der Rest 0·96768 wird als K_2SO_4 am Boden bleiben. Vom $BaCO_3$ werden 0·0291 Mole verbraucht, um ebensoviele Mole $BaSO_4$ zu bilden. Daher verbleiben noch 0·9709 Mole $BaCO_3$. Bei Zusatz von 20 Molen H_2O zu $1\,BaCO_3 + 1\,K_2SO_4$ wird nur noch $(1 - 20.0{\cdot}03232) = 0{\cdot}354$ festes K_2SO_4 zurückbleiben, während bereits mehr $BaSO_4$ am Boden liegt als $BaCO_3$, nämlich $(20 . 0{\cdot}0291) : (1 - 20 . 0{\cdot}0291) = 0{\cdot}582 : 0{\cdot}418$.

Bei der Kombination $1\,BaCO_3 + 1\,K_2SO_4$ wird also durch sukzessiven Wasserzusatz das K_2SO_4 zuerst vom Boden verschwinden. Man übersieht aber, dass schon bei der Kombination $1\,BaCO_3 + 2\,K_2SO_4$ das $BaCO_3$ zuerst verschwinden wird, und zwar bei Zusatz der 35ten H_2O-Molekel. Bringt man also $1\,BaCO_3 + 2\,K_2SO_4 + 35\,H_2O$ bei 25° zusammen, so geht das ganze $BaCO_3$ in $BaSO_4$ über. Vergrössert man die Menge K_2SO_4 oder die des Wassers, so wird namentlich im

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 315 (1901.)

letztern Falle der Prozess der $BaSO_4$-Bildung nur beschleunigt[1]). Es ist daher ganz natürlich, dass Rose, der seine Schmelzen mit Wasser aufnahm — mit wieviel wird nicht gesagt, aber jedenfalls mit weit mehr als im obigen Beispiel — reines $BaSO_4$ fand, obwohl seine Schmelze aus reinem $BaCO_3$ (neben K_2SO_4) bestand[2]).

Der inverse Schmelzprozess, die Umwandlung von $BaSO_4$ durch 6—7 Atome K_2CO_3, wird häufig angewandt und verlangt einige Bemerkungen. Bei 1 $BaSO_4$ und etwa 7 K_2CO_3 bildet sich nach dem Schmelzen ein Gemenge von 1 $BaCO_3 + K_2SO_4 + 6\,K_2CO_3$. In der Analyse wird dieses Gemenge mit heissem Wasser aufgenommen, auf dem Filter ausgewaschen und das reine $BaCO_3$ irgendwie analysiert.

Wird 1 $BaCO_3 + 1\,K_2SO_4 + 6\,K_2CO_3$ sukzessive mit Wasser versetzt, so bildet sich zunächst die gesättigte Lösung dieser drei Salze, hierauf verschwindet das K_2CO_3 vom Boden, und es bleiben $BaCO_3 + K_2SO_4$ zurück. Der figurative Punkt bewegt sich also längs der Kurve BC (Fig. 4, S. 536). Beim weitern Wasserzusatz hängt es von der Temperatur ab, was eintreten wird. Beim System $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$ ist $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ bei $25^0 = 9{\cdot}03$, bei $80^0 = 2{\cdot}72$, und laut graphischer Interpolation bei etwa $51^0 = 6$. Unterhalb 51^0 wird also bei fortgesetztem Wasserzusatz neben $BaCO_3 + K_2SO_4$ noch $BaSO_4$ entstehen, wodurch in der Lösung $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ grösser wird als 6. Oberhalb 51^0, wo in jener gesättigten Lösung der Quotient < 6, wird zunächst kein $BaSO_4$ entstehen, sondern das K_2SO_4 wird durch weitern Wasserzusatz völlig gelöst werden, und zwar offenbar an jenem Punkt der betreffenden BC-Kurve (Fig. 4, S. 536), in dem sich die Ordinate zur Abszisse wie 6 : 1 verhält. Der Weg, den die nunmehr nur mit $BaCO_3$ in Berührung befindliche Lösung beim Auswaschen einschlägt, ist durch die Verbindungslinie des Punktes (6 : 1) mit dem Koordinatenanfangspunkt gegeben.

Damit nun beim Auswaschen dieser Lösung kein $BaSO_4$

---

[1]) Bei wachsenden Mengen Wassers bewegt man sich — bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem K_2SO_4 — längs der Linie CD nach D zu (Fig. 4). Je weiter man sich aber von C entfernt, desto rascher wird ceteris paribus die Umwandlung von $BaCO_3$ in $BaSO_4$ erfolgen.

[2]) Nimmt man eine Schmelze oder, was dasselbe ist, ein Gemenge von $BaCO_3 + m\,K_2SO_4$ bei höhern Temperaturen mit Wasser auf, so bedarf es einer grössern Menge von K_2SO_4, um das $BaCO_3$ völlig in $BaSO_4$ zu verwandeln. Dies liegt daran, dass z. B. bei 80^0 das System $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$ mehr K_2SO_4 auflöst als bei 25^0, 9·46 statt 3·22 (vgl. Tabelle 13). Rose wusch bei 100^0 aus.

entsteht, mit andern Worten, damit sie stets im $BaCO_3$-Felde bleibt, ist es nötig, dass diese gerade Linie die Guldberg-Waagesche Kurve bei dieser Temperatur nicht schneidet. Bei Temperaturen kurz oberhalb 51° wird dies nun sicher eintreten, da die Guldberg-Waageschen Kurven mit abnehmender Konzentration ein Anwachsen des Quotienten zeigen. Vielmehr muss man mit Wasser von einer solchen Temperatur auswaschen, bei welcher selbst in einer sehr starken Verdünnung $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ kleiner bleibt als 6[1]), und umgekehrt ergibt sich aus der Vorschrift von Rose, dass der Quotient bei 100° niemals die Zahl 6 erreicht.

Während Heinrich Rose seine zahlreichen Schmelzversuche infolge einer ungenügenden analytischen Methode nicht zu deuten wusste, hat Dulong[2]) einen einzigen Schmelzversuch angestellt, dessen Diskussion wieder sehr bemerkenswert ist:

„Da die Carbonate von Kalium und Natrium auch alle unlöslichen Salze auf trocknem Wege zersetzen können, und diese Zersetzung von andern Eigenschaften abhängt als jene, auf welche die Zersetzung auf nassem Wege zurückzuführen ist, so war es von Interesse, diese beiden Arten der Zersetzung miteinander zu vergleichen.

---

[1]) Auf eine Anfrage teilte mir mein Kollege, Privatdozent Dr. R. J. Meyer (Berlin), freundlichst mit, dass in der Praxis zum Aufschliessen des Baryts etwa die 10-fache Molmenge ($K_2CO_3 + Na_2CO_3$) angewandt wird. Die Schmelze wird auf dem Wasserbad mit H_2O digeriert, hierauf mit heissem Wasser gewaschen. Hier schreiben einige Autoren jedoch kaltes Wasser vor, z. B. Friedheim. Hierauf wird zum Auswaschwasser Ammoniumcarbonat und NH_3 zugesetzt, wie Dr. Meyer angibt, wohl deshalb, um die Löslichkeit des $BaCO_3$ zu vermindern. Diese Anwendung von andern Carbonaten als K_2CO_3 macht es unmöglich, das Beispiel für unsere Überlegungen zu verwenden, der Gebrauch von Ammoniumcarbonat hindert wohl ebenfalls die Rückbildung von $BaSO_4$. Böttger (Qualitative Analyse, Leipzig 1902, S. 195) wendet weniger (K_2CO_3—Na_2CO_3)-Mischung zum Aufschliessen an, schreibt jedoch Auswaschung mit einer Sodalösung vor. Ganz richtig folgert Böttger aus dem Guldberg-Waageschen Satz, dass zum Aufschliessen von 1 $BaSO_4$ mindestens 5 K_2CO_3 nötig sind, damit in der nachherigen Lösung der Quotient = 4 ist. Nun begründet er das Auswaschen mit der Sodalösung damit, dass die Rückbildung von $BaSO_4$ hintertrieben werden muss. Dabei übersieht er aber, dass bei der Auswaschung der Quotient = 4 bleibt, so dass also bei strenger Gültigkeit des Guldberg-Waageschen Satzes jener Zusatz überflüssig ist. — Wöhler schreibt in seiner „Mineralanalyse“ (Göttingen 1861) Seite 18 vor, $BaSO_4$ mit der 3—4fachen Menge ($K_2 + Na_2CO_3$) aufzuschliessen, mit siedendem Wasser aufzuweichen und mit siedendem Wasser zu waschen.

[2]) Ann. de chimie **82**, 303 (1812).

Versuch G. Ich erhitzte eine Stunde lang auf Rotglut ein Gemenge von Natriumcarbonat und Baryumsulfat, letzteres im Überschuss, in einem Platintiegel. Die beiden Salze schmolzen; nach Abkühlung wurde die Masse gepulvert und auf ein Filter gebracht, auf welches kochendes Wasser gegossen wurde. Ich erwartete, die Flüssigkeit neutral zu finden oder doch nur sehr wenig von der Neutralität entfernt, sie war aber stark alkalisch und brauste mit Säuren stark auf. Ihre Analyse ergab, dass Schwefelsäure zur Kohlensäure in demselben Verhältnis stand, wie bei einer Lösung von Natriumsulfat, deren Gehalt durch Baryumcarbonat erschöpft worden ist. Das rührt offenbar davon her, dass das Natriumsulfat in dem Masse, als es sich auflöst, auf das Baryumcarbonat, mit dem es in Berührung ist, einwirkt. Diese Einwirkung ist eine beinahe momentane. Es genügt, eine kochende Natriumsulfatlösung auf Baryumcarbonat, das sich auf einem Filter befindet, zu giessen, damit drei Viertel der Schwefelsäure gefällt und durch eine entsprechende Menge von Kohlensäure ersetzt werden. Es ist daher unmöglich, auf dem Wege des Experimentes festzustellen, ob, wie es die Theorie verlangt, der Austausch von Basis und Säure zwischen den löslichen Carbonaten und den unlöslichen Salzen vollständig erfolgt, wenn man auf trocknem Wege operiert; man ersieht aber jedenfalls, dass die Zersetzung hier viel weiter geht als auf feuchtem Wege[1]).“

Dulong wusste also bereits, dass sich beim Schmelzen $BaCO_3$ + Alkalisulfat bilden. Leider findet sich in seiner Abhandlung keine Angabe darüber, wie er zu diesem Ergebnis kommt. So bleibt uns bedauerlicherweise die Ideenreihe verborgen, welche Dulong zu einer Erkenntnis führte, mit welcher er seiner Zeit um fast ein Jahrhundert vorauseilte.

[1]) Es sei hier nochmals daran erinnert, dass gerade beim Na_2CO_3 die Verhältnisse wegen des möglichen Isomorphismus zwischen Na_2SO_4 und Na_2CO_3 noch nicht geklärt sind. Ein kleiner Beitrag dazu möge hier Platz finden. Besteht ein lückenloses isomorphes Gemisch ohne einen ausgezeichneten Punkt — Maximum oder Minimum — zwischen Na_2SO_4 und Na_2CO_3, und setzen wir zu irgend einem Gemisch dieser beiden Salze $BaCO_3$ und $BaSO_4$, beide im Überschuss hinzu, so wird entweder das Na_2CO_3 oder das Na_2SO_4 vollständig verschwinden. Denn die Gemische von 0%—100% sind gewissermassen gleichberechtigt, also liegt kein Grund vor, dass sich gerade dieses oder jenes Gemisch bildet. Die doppelte Umsetzung wird also nicht an einem gewissen Punkte stehen bleiben — sonst käme eben diesem eine Ausnahmestellung zu —, sondern muss bis zum Verschwinden des einen *Na*-Salzes fortschreiten. Dies kann nur das Na_2CO_3 sein. Bei der Existenz ausgezeichneter Punkte oder Lücken in der Reihe ändern sich diese Verhältnisse.

8. Analyse eines Gemenges der vier festen Salze mittels der Triadenlösung.

Anknüpfend an die Besprechung der Schmelzversuche von Rose und Dulong mögen nunmehr eigene Schmelzversuche mitgeteilt werden.

Bereits in einer frühern Arbeit[1]) hatte ich den Beweis zu erbringen versucht, dass bei den Schmelztemperaturen $BaCO_3 + K_2SO_4$ das stabile System ist. Die Behauptung von Rose, dass beim Zusammenschmelzen von $(1\,BaCO_3 + 3\,K_2SO_4)$ $BaSO_4$ entsteht, suchte ich zu widerlegen, indem ich nachwies, dass beim Auswaschen eines Gemisches von $(1\,BaCO_3 + 3\,K_2SO_4)$ steigende Mengen von Wasser steigende Mengen von $BaSO_4$ hervorriefen (vgl. auch S. 571), und dass somit die Anwesenheit von $BaSO_4$ in der Schmelze vor dem Auswaschen nicht bewiesen war.

Bei diesen Versuchen blieb jedoch eine Frage unentschieden, nämlich die, ob das Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$ kongruent oder inkongruent schmilzt. Eine kongruente Schmelzung liegt vor, wenn sich die Zusammensetzung derselben durch die Bodenkörper ausdrücken lässt, welche mit ihr in Berührung sind, andernfalls eine inkongruente. Beispielsweise wird das Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$ inkongruent schmelzen, wenn bei der Schmelzung ein drittes Salz — hier $BaSO_4$ — abgeschieden wird. Die Schmelze enthält dann einen Überschuss an K_2CO_3 und kann aus den Bodenkörpern — $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ — nicht hergestellt werden.

Meine damalige analytische Methode gestatte es nun nicht, die Frage mit aller Sicherheit zu entscheiden. Nur so viel konnte festgestellt werden, dass, wenn überhaupt eine inkongruente Schmelzung stattfand, höchstens etwa 5 % des $BaCO_3$ als $BaSO_4$ zur Ausscheidung gelangte. Dieser Frage bin ich nun — diesmal mit verfeinerten Hilfsmitteln — wieder näher getreten.

Da mit dem $BaSO_4$ gleichzeitig auch eine äquivalente Menge von K_2CO_3 entsteht, so würde eine analytische Methode, die gestattet, kleine Mengen von K_2CO_3 in viel $(BaCO_3 + K_2SO_4)$ neben etwas $BaSO_4$ quantitativ zu ermitteln, zum Ziele führen. Ein solches analytisches Verfahren sei im nachfolgenden beschrieben.

A. Die Triadenlösung.

Erinnern wir zunächst daran, dass die beiden stabilen Gruppen von drei Salzen, $BaCO_3 + K_2SO_4 + K_2CO_3$ und $BaCO_3 + K_2SO_4 + K_2CO_3$,

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 316 (1901).

Triaden genannt worden sind[1]). Nennen wir zur Bequemlichkeit der Darstellung die gesättigten Lösungen dieser beiden Gruppen Triadenlösungen, worunter wir blosse Lösungen — ohne feste Salze — verstanden wissen wollen. Von den beiden möglichen Triadenlösungen kommt für uns hier bloss die eine, nämlich die an $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ gesättigte, in Betracht.

Wird ein Gemenge von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$, auf einem Trichter befindlich, mit der Triadenlösung übergossen, so kann, falls nur beim Filtrieren die Sättigungstemperatur der Triadenlösung innegehalten wird, die durchfliessende Lösung keine Änderung der Zusammensetzung aufweisen. Gesetzt nun, die Triadenlösung fände auf dem Trichter ausser diesen drei Salzen noch K_2CO_3 vor. Dann wird voraussichtlich das K_2CO_3 von der durchfliessenden Lösung aufgelöst werden, und im Filtrat wird sich alsbald K_2SO_4 auszuscheiden beginnen, da die Lösung sich von C (Fig. 4, S. 536) in der Richtung nach B bewegt.

Demgemäss war es zu befürchten, dass während des Filtrierens eine Abscheidung von K_2SO_4 und mithin eine Verstopfung des Filters eintreten würde.

Diese Erwägungen veranlassten, von einer kaliumsulfatärmern Lösung auszugehen, und zwar wurde versuchsweise eine Lösung von der ungefähren Zusammensetzung 79·7 g H_2O + 17·8 g K_2CO_3 + 1·5 g K_2SO_4 gewählt, während die Triadenlösung mehr K_2SO_4, nämlich 2·5 g, enthält (vgl. Tabelle 13, S. 534). Von dieser Lösung, die etwa durch L (Fig. 16) wiedergegeben wird, war folgendes Verhalten zu erwarten: Berührung mit K_2SO_4 wird sie horizontal nach C bringen. Berührung mit $BaCO_3$ wird sie nicht ändern. Berührung mit $BaSO_4$ allein wird sie ändern, und der figurative Punkt L wird sich auf einer Isokaliumlinie nach OC bewegen. Ist aber neben dem $BaSO_4$ auch noch festes K_2SO_4 vorhanden, so wird die Bewegung nur eine horizontale sein, weil am Endpunkt derselben — C — ebenfalls $BaSO_4$ auftritt.

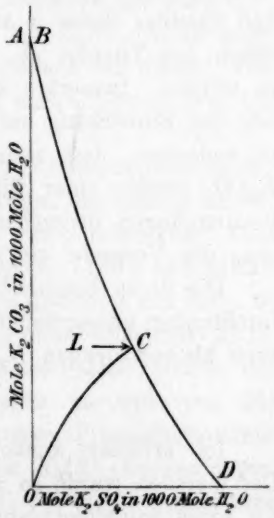


Fig. 16.
Wirkung der Triadenlösung.

[1]) Dieses Wort hat ehedem in der Wissenschaft eine andere Bedeutung gehabt. Nachdem aber das periodische System den Inhalt dieses Begriffs überflüssig gemacht hat, glaubte ich, das Wort für andere Zwecke annektieren zu dürfen.

Am wichtigsten aber war die Frage, wie sich diese kaliumsulfatärmere Triadenlösung gegen ein Gemenge der vier festen Salze verhalten wird. Die Lösungsgeschwindigkeit des K_2CO_3 wird nun im grossen und ganzen proportional sein dem Abstand der augenblicklichen Konzentration von der Sättigungskonzentration[1]). Letztere wird durch den Punkt B (Fig. 16) gegeben, dessen K_2CO_3-Konzentration nach Tabelle 13 (S. 534) eine sehr grosse ist.

Es steht also zu erwarten, dass sich das K_2CO_3 sehr rasch auflösen wird, wobei noch zu berücksichtigen ist, dass Punkt B sich auf $K_2CO_3 . 2H_2O$ bezieht, während es sich hier um Auflösung von wasserfreiem K_2CO_3 handelt. Die (labile) Bodenkörperlösung von ($K_2CO_3 + K_2SO_4$) enthält aber natürlich noch mehr K_2CO_3 als die stabile ($K_2CO_3 . 2H_2O + K_2SO_4$) — also ein Grund mehr für die rasche Auflösung des K_2CO_3.

Zwei Fragen blieben aber offen und konnten nur durch den Versuch entschieden werden. Auf dem Filter haben wir nach der erfolgten Auflösung eine Flüssigkeit, welche wegen ihres hohen K_2CO_3-Gehalts mit dem $BaSO_4$ nicht mehr im Gleichgewicht ist. Eine Einwirkung muss dabei beginnen. Dagegen findet diese Einwirkung sehr langsam statt, wie die Versuche zur Ermittlung des Punktes C (S. 518) dartun, und überdies fliesst ja auch die K_2CO_3-reichere Flüssigkeit fortwährend durch den Trichter ab, um durch eine neue Waschflüssigkeit ersetzt zu werden. Immerhin konnte nur der Versuch über die Geschwindigkeit der Einwirkung auf das $BaSO_4$ entscheiden. In zweiter Linie ist zu bedenken, dass man vor der Aufgabe stand, kleine Mengen von K_2CO_3 mittels einer Differenzmethode zu bestimmen. Und da diese Bestimmungen titrimetrisch vorgenommen werden sollten, war der Ausgang der Versuche ein zweifelhafter.

Die unten beschriebenen Versuche legen nun dar, dass diese Befürchtungen unbegründet waren, und dass die Triadenlösung die Analyse auch kleiner Mengen K_2CO_3 gestattet.

B. Vorversuche.

Ich arbeitete zunächst mit einem Gemenge von $BaCO_3 + K_2SO_4$. Der Versuch wurde so angestellt, dass auf einem trocknen Filter etwa 6 g einer äquimolekularen Mischung von $BaCO_3 + K_2SO_4$ mit 20, 40 oder 100 ccm der kaliumsulfatärmern Triadenlösung — wir wollen dieselbe in Zukunft als die ungesättigte Triadenlösung bezeichnen — überschüttet worden. Das Filtrat floss in ein Gefäss, das ganz im Wasser

[1]) Vgl. Noyes und Whitney, Diese Zeitschr. **23**, 689 (1897); ferner Bruner und Tolloczko, Diese Zeitschr. **35**, 283 (1900).

von 25° stand. Dieses Wasser umgab auch den Trichter bis fast an dessen Rand, während für das Entweichen der Luft ein aus der Filtrierflasche herausragendes Glasrohr sorgte.

Nach Durchlaufen der Flüssigkeit, was je nach der zugesetzten Menge zehn Minuten bis eine Stunde erforderte, wurde die durchfiltrierte Flüssigkeit in ein Wägefläschchen gebracht. Ein quantitatives Auffangen der Waschflüssigkeit ist hierbei nicht nötig, übrigens auch nicht möglich, da unbestimmbare Mengen im Trichter zurückbleiben. Nach Wägung der Flüssigkeitsmenge wird dieselbe verdünnt und hierauf in gewohnter Weise das K_2CO_3 und K_2SO_4 bestimmt. Es möge nun die Ausrechnung an einem speziellen Beispiel dargetan werden.

Die ungesättigte Triadenlösung (Prot.-Nr. 1154) enthielt laut Analyse 17·82 % K_2CO_3 und 1·504 % K_2SO_4. Daher war die Zusammensetzung 1000 H_2O, 28·77 K_2CO_3, 1·93 K_2SO_4 [1]). Ein Gemisch von ca. 6 g der Mischung wurde (Prot.-Nr. 1160 a) mit 20 ccm der Lösung Nr. 1154 übergossen, was zehn Minuten in Anspruch nahm. Das Filtrat wurde analysiert und ergab 17·68 % K_2CO_3 und 1·908 % K_2SO_4, es hatte demnach die Zusammensetzung 1000 H_2O, 28·64 K_2CO_3 und 2·454 K_2SO_4. Das Verhältnis $K_2CO_3 : H_2O$ ist demnach um etwa ½ % kleiner geworden, 28·77 und 28·64, während der K_2SO_4-Gehalt zugenommen hat. Der figurative Punkt hat sich demnach bei diesem Versuch merklich horizontal von L in der Richtung nach C bewegt (Fig. 16), und ist nur ein wenig nach unten gegangen.

Dieser Versuch 1160a wurde noch nicht im 25°-Bade, sondern an der Luft durchgeführt. Wegen der kurzen Filtrierzeit und des zufällig heissen Tages machte sich der Einfluss der Temperatur wenig bemerkbar. Dass ein solcher vornanden ist, geht aus zwei Versuchen, 1160b und 1160c, hervor, bei denen je 6 g der ($BaCO_3 + K_2SO_4$)-Mischung mit resp. 50 und 40 ccm der Lösung 1154 bei Zimmertemperatur behandelt 29·15, resp. 28·97 K_2CO_3 (Mole auf 1000 Mole H_2O) ergaben statt 28·77 in der Lösung 1154 [2]). Als aber jetzt die Filtrierungen im Bade von 25° durchgeführt wurden, ergab sich selbst bei grossen Flüssigkeitsquantitäten und bei langer Filtrierdauer stets dieselbe K_2CO_3-Konzentration, wie folgender Versuch dartut (Prot.-Nr. 1160d). ± 6 g der Mischung

[1]) Es wurde stets eine grössere Menge einer solchen ungesättigten Triadenlösung hergestellt und in einer Porzellanflasche bei 25° aufbewahrt. Da meine grössten Porzellanflaschen bloss einen Liter fassten, mussten von Zeit zu Zeit neue Triadenlösungen hergestellt werden.

[2]) Der höhere K_2CO_3-Gehalt ist wohl darauf zurückzuführen, dass der Punkt C bei tieferer Temperatur mehr K_2CO_3 enthält.

wurden mit 100 ccm einer Lösung übergossen, deren Zusammensetzung war 1000 H_2O, 28·78 K_2CO_3, 1·975 K_2SO_4. Die durchfiltrierte Flüssigkeit hatte die Zusammensetzung 1000 H_2O, 28·75 K_2CO_3, 2·18 K_2SO_4, also die gleiche K_2CO_3-Konzentration. Hiermit ist erwiesen, dass selbst zugesetzte 100 ccm und eine Filtrationsdauer von etwa einer Stunde das Gemenge $BaCO_3 + K_2SO_4$ unverändert lassen — abgesehen von der K_2SO_4-Auflösung.

Um die Einwirkung der ungesättigten Triadenlösung auf $BaSO_4$ zu erfahren, wurden (Prot.-Nr. 1162a und b) je 6 g der Mischung mit 0·5, resp. 1·0 g $BaSO_4$ verrieben, sodann mit je 20 ccm einer ungesättigten Triadenlösung während zehn Minuten übergossen. Die Analyse von a. und b. ergab resp. 1000 H_2O, 28·69 K_2CO_3, 2·991 K_2SO_4, und 1000 H_2O, 28·62 K_2CO_3, 2·978 K_2SO_4, während die ursprüngliche Lösung die Zusammensetzung 1000 H_2O, 28·77 K_2CO_3, 1·933 K_2SO_4 aufwies. Da sich jedoch aus diesen beiden Versuchen eine geringe Abnahme des K_2CO_3 im Filtrat ergab, so wurde (Protokoll-Nr. 1162d) $\pm$ 6 g der Mischung ($BaCO_3 + K_2SO_4$) mit 0·53 g $BaSO_4$ mit 100 ccm einer Triadenlösung während 65 Minuten bei der Temperatur von 25°[1]) gewaschen. Die Lösung, die zum Waschen verwandt wurde, hatte die Zusammensetzung 17·79% K_2CO_3, 1·55% K_2SO_4 und 80·66% H_2O. Das Filtrat hatte die Zusammensetzung 17·73% K_2CO_3, 1·807% K_2SO_4 und 80·46% H_2O. 80·46 g H_2O enthielten also 17·73 g K_2CO_3, mithin enthalten 80·66 g H_2O 17·77 g K_2CO_3, während 17·79 g in der Triadenlösung zur Anwendung gelangten. Wir werden also sagen dürfen, dass die Triadenlösung auch durch $BaSO_4$ nicht verändert wird.

Die grösste Reihe von Versuchen führte ich mit empirischen Mischungen von stets je 6 g ($BaCO_3 + K_2SO_4$) und variabeln Mengen von K_2CO_3 aus. Die Art der Ausrechnung möge am folgenden Beispiel dargetan werden:

(Protokoll-Nr. 1161k.) Es wurden 6 g der äquimolekularen Mischung mit 0·444 g K_2CO_3[2]) verrieben. Dieses Gemisch wurde bei 25° mit 100 ccm einer Lösung übergossen, die 17·77% K_2CO_3 und 1·53% K_2SO_4 enthielt. Die 100 ccm der Lösung wogen 117·81 g. Vom Filtrat wurden 111·6 g aufgefangen und analysiert. Es ergab sich für dieses Filtrat 18·02% K_2CO_3 und 1·75% K_2SO_4, mithin 80·23% H_2O. Nun waren insgesamt 117·81 g Lösung zugesetzt worden. Mit Rücksicht auf das

[1]) Über die Notwendigkeit dieser Temperaturinnehaltung vergl. oben. Die beiden ersten Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt.

[2]) Das K_2CO_3 enthielt etwas Wasser — bis 5%. Der Wassergehalt ist bei obiger Angabe in Rechnung gezogen, dieselbe stellt also wasserfreies K_2CO_3 dar.

gelöste K_2CO_3 und das teilweise gelöste K_2SO_4 hätte man eine noch etwas grössere Zahl finden müssen, wenn die ganze Waschflüssigkeit quantitativ aufgefangen worden wäre. Man wog aber bloss 111·6 g des Filtrats ab. Der Rest war im Filtrierungsgefäss[1]), namentlich aber auf dem Filter zurückgeblieben. Bezüglich dieses Restes kann man nun zweierlei Ansicht sein. Man kann erstens annehmen, dass er die Zusammensetzung des Filtrats hat. Das andere Extrem besteht darin, dass er die Zusammensetzung der zugegossenen Lösung besitzt. Gemäss dieser verschiedenen Annahme gestaltet sich die Ausrechnung der Analyse etwas verschieden.

Erster Fall. Falls der auf dem Filter sitzengebliebene Rest die Zusammensetzung des Filtrats hat, so ist die ganze zugegossene Lösung in jenes Filtrat verwandelt. Aus der oben angegebenen Zusammensetzung der Lösung berechnet sich, dass die zugegebenen 117·81 g enthielten: 20·935 g K_2CO_3 und 95·05 g H_2O. Im Filtrat enthielten 80·23 g H_2O 18·02 g K_2CO_3, 95·05 g H_2O enthalten daher 21·34 g K_2CO_3. Davon abgezogen die zugesetzten 20·935 g ergibt sich 0·405 g K_2CO_3 statt der zugesetzten 0·444 g.

Zweiter Fall. Hat der Rest auf dem Filtrat die Zusammensetzung der zugegossenen Lösung, so müssen die abgewogenen Filtratmengen das ganze ausgewaschene K_2CO_3 enthalten. Laut Analyse enthielt das Filtrat 18·02 g K_2CO_3 und 80·23% H_2O, in 111·6 g Lösung waren also enthalten 20·11 g K_2CO_3 und 89·54 g H_2O. Die zugegossene Lösung enthielt nun 17·77% K_2CO_3 und 80·70% H_2O; 89·54 g H_2O enthielten daher 19·72 g K_2CO_3. Zieht man letztere Zahl von der obigen 20·11 ab, so werden 0·39 g K_2CO_3 statt 0·444 g angewandt.

Die beiden Annahmen geben also verschiedene Resultate, und wie man sieht ist die analytische Methode nur auf 10—12% genau — wenigstens bei dieser abgewogenen Menge K_2CO_3. Diese relativ geringe Genauigkeit darf aber nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass das Resultat die Differenz zweier K_2CO_3-Mengen ist, deren jede zirka vierzigmal grösser ist als sie selbst. Zur Bestimmung waren zwei Titrierungen nötig. Ein Fehler von $^1/_4$% in einer Titrierung, also 19·95 g statt 20·0 g K_2CO_3, ruft aber im Resultat schon einen Fehler von zirka 11% hervor, 0·394 statt 0·444 g K_2CO_3. Eine grösere Genauigkeit darf also bei titrimetrischen Methoden nicht erwartet werden. Wie weit in analogen Fällen die gewichtsanalytische Methode bessere Resultate zeitigen wird, steht dahin.

[1]) Um dies zu vermeiden, wurde in einigen folgenden Versuchen das Filtergefäss selbst gewogen.

In der weiter unten folgenden Tabelle habe ich die Resultate stets unter der Annahme ausgerechnet, dass das ganze Filtrat, also auch der Rest auf dem Filter die gleiche Zusammensetzung hat. Dies geschah, um die Gleichförmigkeit mit den beiden letzten Versuchen der Tabelle herzustellen.

Tabelle 22.

Protokoll-Nr.	g K_2CO_3 zugesetzt zu 6 g ($BaCO_3 + K_2SO_4$)	Ausgewaschen mit ccm einer ungesättigten Triadenlösung	gefunden	Gefunden minus zugesetzte
	g K_2CO_3	ccm	g K_2CO_3	g K_2CO_3
1161 a.	0·292	20	0·212	— 0·08
1161 b.	0·212	40	0·190	— 0·022
1161 c.	0·088	20	0·043	— 0·045
1161 d.	0·048	20	0·050	+ 0·002
1161 f.	0·109	40	0·139	+ 0·03
1161 g.	0·116	40	0·059	— 0·057
1161 h.	0·110	100	0·25	+ 0·14
1161 k.	0·444	100	0·405	— 0·039
1161 o.	0·435	100	0·51	+ 0·075
1161 p.	0·935	100	0·99	+ 0·055
1161 q.	0·985	80*	1·04	+ 0·055
1161 r.	0·908	80*	0·96	+ 0·052

*) Über diese Versuche siehe weiter unten.

Zunächst ist bezüglich der fehlenden Versuche zu bemerken, dass e. durch Analysenfehler entstellt, und i. überhaupt nicht angestellt ist. l., m. und n. gaben zu kleine Werte „gefunden", und zwar wohl deshalb, weil mit zu wenig Flüssigkeit ausgewaschen wurde.

Dann ist hervorzuheben, dass selbst sehr geringe K_2CO_3-Quantitäten durch diese Methode gut nachgewiesen werden können. In den Versuchen d. und c. beträgt die K_2CO_3-Menge $^5/_6$ %, resp. $1^1/_2$ % im Vergleich mit dem Gemisch. Die gute Übereinstimmung zwischen den Kolumnen II und IV beim Versuch d. muss zwar eine zufällige genannt werden, wie Versuch c. beweist. Durch Einführung gravimetrischer statt der Titriermethoden wird man aber die Genauigkeit wohl weiter treiben können.

Aus den drei letzten Versuchen, welche mit grössern K_2CO_3-Mengen angestellt worden sind und daher als die verlässlichsten angesehen betrachtet werden können, geht hervor, dass die Methode einen konstanten Fehler von 5—7% besitzt. Möglicherweise rührt dieser Überschuss an K_2CO_3 im Filtrat davon her, dass sich zu Beginn des Auswaschens stets eine kleine Menge $BaSO_4$ bildet, wobei die Gegenwart von K_2CO_3 in der Lösung verbleibt. Diese Erklärung versagt jedoch in denjenigen Fällen, in denen weniger K_2CO_3 gefunden als angewandt wurde.

Es sei noch bemerkt, dass in den beiden letzten Versuchen q. und r. zwar bloss je 80 ccm Waschflüssigkeit angewandt wurden, dagegen mit diesen Mengen das Filter wiederholt ausgewaschen wurde. So wurden bei q. die 80 ccm viermal durch das Filter hindurchgegossen, bei r. sogar siebenmal, wobei die Filtration zwei Stunden dauerte, selbstverständlich immer bei 25°. Da selbst bei so nachhaltigem Waschen die K_2CO_3-Menge sich bis auf ca. 5% bestimmen liess, so folgt daraus wohl, dass das Prinzip der Methode ein richtiges ist.

C. Analyse eines Gemenges der vier festen Salze.

Nach den vorstehend beschriebenen Vorversuchen konnte nunmehr an die Aufgabe geschritten werden, ein Gemenge der vier festen Salze zu analysieren. Die gewöhnlichen analytischen Methoden versagen hier bekanntlich.

Zunächst handelte es sich hier um Entscheidung über die Frage, ob $BaCO_3 + K_2SO_4$ kongruent oder inkongruent schmilzt (siehe S. 574).

Protokoll-Nr. 1178a. Es wurden 6 g einer äquimolekularen Mischung von $BaCO_3 + K_2SO_4$ im Platintiegel geschmolzen, der noch heisse Tiegel in kaltes Wasser gesetzt, worauf die erstarrte Schmelze sich leicht herausnehmen liess. Mit 40 ccm einer Triadenlösung gewaschen, fand sich ein Überschuss von 0·086 g K_2CO_3.

1178b. und c. Es wurden etwas mehr als 12 g der Mischung geschmolzen, von der erstarrten Schmelze zwei Portionen zu je 6 g, das eine Mal mit 40 ccm, das andere Mal mit 100 ccm einer Triadenlösung gewaschen. Es ergab sich überschüssiges K_2CO_3: 0·091, resp. 0·115 g.

1178d. Dieser Versuch wurde mit grosser Sorgfalt und mit Benutzung der inzwischen gewonnenen Kenntnisse angestellt und sei daher ausführlicher mitgeteilt. 12 g der Mischung ($BaCO_3 + K_2SO_4$) wurden nach Schmelzen und Erstarren fein gepulvert auf einen eigens hergestellten, sehr langhalsigen Trichter gebracht, der bis an seinen Rand in ein Bad von 25° tauchte. Nun wurden 60 ccm einer Triadenlösung darüber gegossen, die 17·79% K_2CO_3 und 1·55% K_2SO_4 enthielt, und von der 20 ccm 23·533 g wogen. Nach Ablauf der 60 ccm wurden dieselben unter steter Innehaltung der Temperatur von 25° nochmals auf das Filter gegossen und dann nochmals, so dass schliesslich insgesamt ca. 180 ccm Lösung durch die 12 g Mischung hindurchgeflossen waren. Bei diesem Waschen ging keine Spur $BaSO_4$ durch das Filter hindurch, das Filtrat war ganz klar. Vom Filtrat wurden 63·7 g aufgefangen, die laut Analyse 17·94% K_2CO_3 und 2·435% K_2SO_4 und mithin 79·62%

H_2O enthielten. Nun waren von der Triadenlösung 3×20 ccm = 70·599 g zugesetzt worden, die laut Analyse 12·564 g K_2CO_3 und 56·97 g H_2O enthielten. Dieselbe Wassermenge, nämlich 56·97 g, enthält aber jetzt laut Analyse des Filtrats $\frac{17{\cdot}94}{79{\cdot}62} \times 56{\cdot}97 = 12{\cdot}83$ g K_2CO_3. Es sind also 12·83—12·564 = 0·266 g überschüssiges K_2CO_3 auf die 12 g Mischung gefunden worden, also für 6 g der Mischung rund 0·133 g K_2CO_3.

Die vier Versuche hatten also ergeben, dass pro 6 g Mischung ($BaCO_3 + K_2SO_4$):

1178a.	0·086 g	überschüssiges	K_2CO_3
b.	0·091	„	„
c.	0·115	„	„
d.	0·133	„	„

im Filtrat vorhanden ist.

Diese Zahlen sind etwa doppelt so gross als die Versuchsfehler der Tabelle 21, S. 580. Würden übrigens die gefundenen K_2CO_3-Mengen nur auf Versuchsfehler beruhen, so müssten sich bald positive, bald negative Mengen ergeben. Dies ist aber nicht der Fall. Wir müssen daher sagen: $BaCO_3 + K_2SO_4$ schmelzen inkongruent, beim Schmelzen wird $BaSO_4$ ausgeschieden.

Zur Berechnung der ausgeschiedenen $BaSO_4$-Mengen wollen wir die pro 6 g ausgeschiedenen K_2CO_3-Mengen zu rund 0·13 g setzen, d. h. dem letzten Versuch d. als dem sorgfältigsten das meiste Gewicht beilegen. 6 g ($BaCO_3 + K_2SO_4$) enthalten $\frac{6}{197{\cdot}4 + 174{\cdot}36} = 0{\cdot}016\,14$ g-Mole $BaCO_3$. Nun sind 0·13 g $K_2CO_3 = 0{\cdot}000\,940$ g-Mole K_2CO_3, und ebensoviele Mole $BaSO_4$ sind zur Ausscheidung gelangt, d. h. es haben sich beim Schmelzen 5·8% $BaCO_3$ als $BaSO_4$ ausgeschieden.

Erinnern wir an die eigentliche Bedeutung dieser Zahl. Schmilzt $BaCO_3 + K_2SO_4$ inkongruent, und werden 5·8 Mol-% $BaCO_3$ als $BaSO_4$ ausgeschieden, so heisst das, dass eine Analyse der Schmelze bei der Schmelztemperatur eine äquivalente Menge K_2CO_3 ergeben wird (also 0·13 g K_2CO_3 pro 6 g Schmelze). Nun analysierten wir aber nicht die Schmelze im flüssigen, sondern im erstarrten Zustande. Beim Erstarren muss aber das ausgeschiedene $BaSO_4$ nebst dem K_2CO_3 in der Schmelze sich wieder zu $BaCO_3 + K_2SO_4$ umsetzen, und wenn wir dennoch $BaSO_4 + K_2CO_3$ in der erstarrten Schmelze wiederfanden, so kann das nur daher rühren, dass es dem $BaSO_4$ an Zeit mangelte, wieder in das $BaCO_3$ überzugehen. Diese Erwägung zeigt, dass jene Ziffer

5·8 % von unkontrollierbaren Zufälligkeiten abhängig ist und eher zu klein als zu gross ist. Schon in einer frühern Arbeit[1]) habe ich gezeigt, dass beim raschen Abkühlen mehr K_2CO_3 zurückbleibt, als beim langsamen, da bei langsamer Kühlung sich das $BaSO_4$ besser zurückverwandeln kann. Bei dem vierten Versuch 1178 wurde nun langsam gekühlt, so dass die gefundene Ziffer von 5·8 Mol-% *Ba* ein Minimum darstellt.

Ich hatte ein anderes Versuchsergebnis erwartet, nämlich eine kongruente Schmelze. Wie Tabelle 13, S. 534, zeigt, nimmt bei steigender Temperatur der K_2CO_3-Gehalt in den an $Ba_2CO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$ gesättigten Lösungen ab, der K_2SO_4-Gehalt dagegen rapide zu. Es war daher zu erwarten, dass schon lange vor Eintritt der Schmelztemperaturen der K_2CO_3-Gehalt der Lösungen auf 0 gesunken sein würde, d. h. dass $BaCO_3 + K_2SO_4$ eine kongruente Lösung bilden. Die Schmelzversuche scheinen jedoch zu beweisen, dass die Abnahme des K_2CO_3 in der Lösung bei höhern Temperaturen sehr viel langsamer verläuft, so dass jener Gehalt selbst bei der Schmelztemperatur noch nicht auf Null gesunken ist. Doch ist es auch möglich, dass die oberhalb 100° kongruent gewordene Lösung bei noch höherer Temperatur wieder inkongruent wird.

Hier sei noch zweier weiterer Analysen mittels Triadenlösungen Erwähnung getan. Im Mai 1901 mischte ich äquimolekulare Mengen von $BaSO_4$ und K_2CO_3. Nach tüchtiger Verreibung wurde das Gemisch in einem Exsikkator über H_2SO_4 gesetzt. Das $BaSO_4$ enthielt etwas Wasser. Nach wenigen Tagen war das Gemenge ganz trocken geworden, offenbar hatte sich $K_2CO_3.2H_2O$ gebildet. An demselben Tage wurde ein analoges Gemisch $BaCO_3 + K_2SO_4$ hergestellt, dass die Erscheinung des Austrocknens nicht zeigte.

Die beiden Gemische standen seit der Zeit in verschlossenen Glasflaschen. Im August 1904 wurden sie mittels der Triadenlösung analysiert. Die Flaschen waren in der Zwischenzeit häufig aber nicht regelmässig geschüttelt worden.

5 g des Gemisches $BaCO_3 + K_2SO_4$ wurden (Protokoll-Nr. 1195) mit 40 ccm einer Triadenlösung gewaschen. Damit wurden eingeführt 8·374 g K_2CO_3, während das Filtrat 8·418 g enthielt. Die Differenz 0·044 g beträgt etwa 2 % des angewandten K_2SO_4, jedoch ist zu bemerken, dass jede Feuchtigkeit der ursprünglichen Mischung ($BaCO_3 +$

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 320 (1901).

K_2SO_4) natürlich K_2CO_3 (in Lösung) erzeugt. Jedenfalls geht daraus hervor, wie auch von vornherein zu erwarten gewesen, dass selbst ein Zeitraum von drei Jahren das $BaCO_3 + K_2SO_4$ ungeändert gelassen hatte.

Ein ganz anderes Resultat ergab die Mischung $BaSO_4 + K_2CO_3$. Da hier beträchtliche K_2CO_3-Mengen zu erwarten waren, so wurden je 2 g dieses Gemisches mit 5 g der Mischung ($BaCO_3 + K_2SO_4$) verrieben und das eine Mal mit 40 ccm, das andere Mal mit 100 ccm einer Triadenlösung ausgewaschen. Die Analyse ergab, dass die 40 ccm nicht genügt hatten, das ganze K_2CO_3 auszuwaschen, es kommt also bloss der Versuch mit 100 ccm in Betracht. Diese 100 ccm hatten 20·935 g K_2CO_3 eingebracht, das Filtrat lieferte 21·58 g K_2CO_3, also hatten sich 0·645 g K_2CO_3 auf dem Filter befunden. 2 g der Mischung $BaSO_4 + K_2CO_3$ enthalten aber 0·744 g K_2CO_3, es waren also höchstens 13 Gewichts-% K_2CO_3 verschwunden, ein sprechender Beweis dafür, wie langsam und unvollkommen sich die Reaktionen zwischen festen Körpern vollziehen.

Resumieren wir den Inhalt dieses Kapitels: Die Analyse mittels der ungesättigten Triadenlösung gestattet selbst kleine Mengen K_2CO_3 in einem Gemenge der vier festen Salze bis auf einige Prozente quantitativ festzustellen. Das Salzpaar $BaCO_3 + K_2SO_4$ schmilzt inkongruent, wobei sich mindestens + 6% *Ba* in $BaSO_4$ verwandeln. Ob aber das bei den inkongruenten Schmelzen von $BaCO_3 + K_2SO_4$ sich ausscheidende Salz $BaSO_4$ oder K_2CO_3 ist, darüber besagt die Analyse offenbar nichts, weil auch bei Ausscheidung von K_2CO_3 statt des $BaSO_4$ diese analytische Methode dasselbe Resultat ergeben hätte. Könnte man die Schmelze vor dem völligen Erstarren in zwei Teile sondern, einen geschmolzenen und einen partiell erstarrten, so würde der letztere das inkongruent ausgeschiedene Salz enthalten, und dann würde eine gewöhnliche Analyse — eventuell schon eine mikroskopische Betrachtung[1]) — zum Ziele führen. Diesen Moment kann man über dem Gebläse — andere Heizvorrichtungen standen mir nicht zur Verfügung — nicht gut fassen. Es sind — ausser andern — noch zwei Methoden zu erwähnen, welche Aufschluss über das zuerst ausgeschiedene Salze geben konnen. Die erste Methode ist die thermometrische. Man bestimmt den Schmelzpunkt von $BaCO_3 + K_2SO_4 + BaSO_4$, sowie

[1]) Beispielsweise würde bei Abscheidung von $BaSO_4$ der abgegossene Teil der Schmelze wenig oder gar keine Kristalle von $BaSO_4$ aufweisen — vorausgesetzt, dass dies mikroskopisch erkennbar wäre. Bei der Gelegenheit sei nochmals auf die eventuelle Möglichkeit hingewiesen, solche Schmelzen mittels der Thouletschen Methode in die einzelnen Bestandteile zu zerlegen.

den von $BaCO_3 + K_2SO_4 + K_2CO_3$. Der höher liegende Schmelzpunkt ist identisch mit der Schmelztemperatur von $BaCO_3 + K_2CO_3$, zeigt also auch an, welches Salz sich zuerst ausgeschieden hat. Die zweite Methode ist von Interesse, da sie einen Weg angibt die Zusammensetzung eutektischer Punkte von zwei (oder mehrern) Mineralien durch blosse Analyse zu ermitteln. Unser Beispiel ist zu kompliziert, wir wollen daher einen einfachern Fall betrachten. Es handle sich etwa darum, das Eutektikum von $BaCO_3 + K_2CO_3$ zu ermitteln. Dazu schmelzen wir je 1 Mol beider Salze vollständig, und lassen abkühlen. Wo die Möglichkeit vorhanden ist, jetzt einen Teil der flüssigen Schmelze von dem partiell erstarrten Teil zu trennen, wird die weiter unten beschriebene Methode noch rascher zum Ziele führen. Aber selbst, wenn das nicht geschehen kann, und die Schmelze vollständig erstarrt, so braucht man nur die erstarrte Schmelze in zwei Teile zu zerlegen, einen obern und einen untern, und beide Teile zu analysieren. Wenn nämlich das völlig geschmolzene Magma langsam — hierauf ist Gewicht zu legen — erstarrt, so wird sich derjenige Bestandteil, der sich relativ zum Eutektikum im Überschuss befindet, zuerst ausscheiden. Angenommen, das Eutektikum bestände aus 60 % K_2CO_3 und 40 % $BaCO_3$, so werden sich vor der Erreichung der eutektischen Temperatur im gegebenen Falle $^1/_3$ Mol $BaCO_3$ ausscheiden. Falls nun die Differenz zwischen der Dichte des $BaCO_3$ und der der Schmelze gross genug ist — und dies ist die notwendige Bedingung für diese Methode — so wird das ausgeschiedene $BaCO_3$ entweder nach oben oder nach unten gehen, sagen wir, es wäre nach unten gegangen. Die Analyse des obern Teiles wird also rund 60 % K_2CO_3 und 40 % $BaCO_3$ ergeben — da hier etwa das eutektische Gemisch vorliegt — während die untere Hälfte $BaCO_3$-reicher ist, und wie eine einfache Rechnung zeigt, rund $4\,BaCO_3$ auf $3\,K_2CO_3$ enthält. Um nun zu entscheiden, welche Hälfte das eutektische Gemisch darstellt, müssen wir jetzt zwei neue Schmelzversuche machen, und zwar mit Mischungen wie sie die beiden Analysen ergeben haben. Bei der Mischung 60 % K_2CO_3 + 40 % $BaCO_3$ wird die Analyse der beiden Teile nur geringe Verschiedenheiten ergeben, während bei der andern Mischung — $4\,BaCO_3$ auf $3\,K_2CO_3$ — eine sehr grosse Verschiedenheit beider Hälften vorauszusehen ist, indem die obere Hälfte wieder die annähernde Zusammensetzung des Eutektikums aufweisen wird, und die untere Hälfte relativ noch vielmehr $BaCO_3$ enthalten muss als 4 : 3. Man sieht, dass besonders bei günstigen Bedingungen die Versuche rasch zur Ermittlung des Eutektikums führen können. Verschiedene Klippen dieser

Methode, wie Ausscheidung labiler Salze, Bildung von Doppelsalzen und isomorphen Gemischen seien nur nebenher erwähnt. Ich habe einige ganz vorläufige Versuche mit $BaCO_3 + K_2CO_3$ angestellt, die jedoch wenigstens bisher nicht zum Ziele führten, sei es, dass die Schmelze zu rasch erstarrte, sei es, dass meine breiten und niedrigen Platintiegel ungeeignet waren, und durch hohe zylindrische Gefässe hätten ersetzt werden sollen.

Handelt es sich um Eutektika von drei Salzen, so werden die Versuche viel komplizierter, speziell, wenn, wie bei $BaCO_3 + K_2SO_4$, ein inkongruentes Eutektikum vorliegt.

An dieser Stelle sei auch noch eines Buches von O. Schott[1]) gedacht, der eine grosse Reihe interessanter aber nur qualitativer Schmelzversuche angestellt hat. Sein Resultat, dass Na_2SO_4 sich mit $BaCO_3$ beim Schmelzen umsetzt (S. 60), erscheint mir nicht sicher bewiesen, und die Behauptung, dass K_2SO_4 mit $BaCO_3$ im Schmelzfluss $BaSO_4$ und K_2CO_3 erzeugen, ist, wie wir gesehen haben, nur sehr partiell richtig.

9. Versuche von Malaguti[2]).

Malaguti hat in seiner zweiten wichtigern Arbeit vom Jahre 1857 19 reziproke Salzpaare bei 100° untersucht, wobei stets zwei unlösliche Salze auftraten. Seine Versuche lassen sich ebenfalls wie die von Dulong und Guldberg-Waage durch die Fig. 5 (Seite 535, Isokaliumlinien) darstellen. Er ging beispielsweise vom Punkte b_2 aus, indem er eine K_2SO_4-Lösung mit $BaCO_3$ versetzte und nach vierstündigem Kochen die gebildete K_2CO_3-Menge bestimmte. Ob der Gegenversuch — er hat auch diese angestellt — vom Punkte b_1 ausging, ist aber zweifelhaft, da er keine Angaben über die gewählten Konzentrationen macht. Dadurch also verlieren seine Zahlen bedeutend an Wert. Nur so viel ist mitgeteilt, dass er stets gleiche Äquivalente des löslichen und unlöslichen Salzes — also z. B. K_2SO_4 und $BaCO_3$ — anwandte und etwa 4 Stunden kochte. Die Gegenversuche erhöhen die Zahl der von Malaguti mitgeteilten Bestimmungen auf 38.

Zur Darstellung seiner Versuche wählte Malaguti nicht die Du-

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen. Braunschweig 1881.

[2]) Exposition de quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles. Ann. chim. phys. (3) **37**, 198 (1853), und: Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles, Ann. chim. phys. (3) **51**, 328 (1857). Vgl. auch Faustino Malaguti e le sue opere, von Icilio Guareschi, Turin 1902.

longschen Quotienten, z. B. $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$, sondern gebrauchte hierzu die sogenannten „Zersetzungskoeffizienten". Ihre Bedeutung wird sich am besten aus Fig. 17 ergeben.

Es sei von einer K_2SO_4-Lösung b_2 ausgegangen worden. Ist die Reaktion bis m_2 vorgeschritten, und setzen wir die Strecke $Ob_2 = 100$, so ist die Ordinate des Punktes m_2, also m_2c der Zersetzungskoeffizient bei dieser Reaktion. Mit andern Worten: der Zersetzungskoeffizient ist die gebildete K_2CO_3-Menge in Mol.-%[1]). Für die Reaktion in b_1 ist gleicherweise der Zersetzungskoeffizient $= m_1d$, aber nur dann wenn die ΣK_2CO_3 gleich ist der ΣK_2SO_4, was aber bei Malaguti durchaus nicht feststeht. Es kann im Gegenteil gezeigt werden, dass Malaguti von zwei verschiedenen K_2-Konzentrationen ausgegangen ist. Sind nämlich die beiden ΣK_2 gleich, und ist Gleichgewicht eingetreten, so muss die Summe der beiden Zersetzungskoeffizienten $= 100$ sein, da Ordinate + Abszisse des Punktes b (Fig. 17) $= Ob_2 = 100$ ist. Ist das Gleichgewicht noch nicht erreicht, so wird die Summe kleiner sein als 100. Nun findet Malaguti für die Summen der Zersetzungskoeffizienten Werte, die zwischen 46·7 und 108·3 liegen. Die Werte > 100 können aber gar nicht anders erklärt werden als durch ungleiches ΣK_2. Nehmen wir dazu ein Beispiel aus unsern eigenen Bestimmungen. Wir wollen die Summe der beiden Zersetzungskoeffizienten für zwei ver-

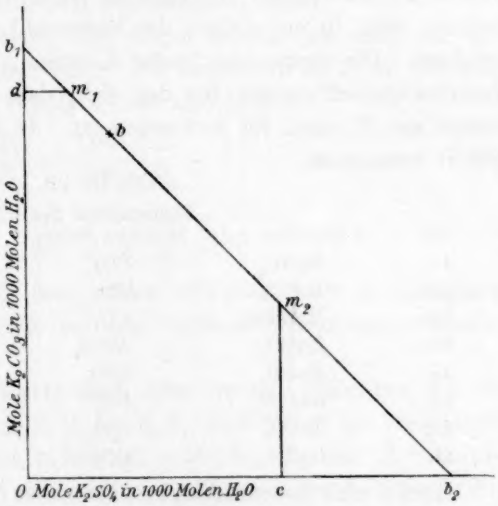


Fig. 17.
Die Zersetzungskoeffizienten von Malaguti.

[1]) Erinnern wir uns daran, dass Guldberg und Waage anfangs ähnlich vorgingen, indem sie die zersetzten und unzersetzten Mengen des unlöslichen Stoffes in Prozenten tabellierten. Zu dieser Darstellung wurden sie durch ihre umständliche analytische Methode geleitet (vgl. Seite 555). Im Prinzip wandten sie also anfangs dieselbe Darstellung an wie Malaguti und machten erst in einer spätern Arbeit vom Dulongschen Quotienten Gebrauch (vgl. Seite 561).

schiedene ΣK_2 berechnen, und zwar für $\Sigma K_2 = 11{\cdot}11$, resp. 4·0 (vgl. Tabelle 11, S. 534, Versuche 9 und 10). Für 11·11 K_2SO_4 ergibt sich der erste Zersetzungskoeffizient m_2c (Fig. 17) zu $11{\cdot}11 : 100 = 10{\cdot}4 : x_1$, woraus $x_1 = 93{\cdot}6$; für $\Sigma K_2CO_3 = 4{\cdot}0$ ergibt sich der zweite Koeffizient dm_1 zu $4{\cdot}0 : 100 = 0{\cdot}184 : x_2$, woraus $x_2 = 4{\cdot}6$ und $x_1 + x_2 = 98{\cdot}2$, also < 100. Nimmt man jedoch die inverse Berechnung vor, also für 11·11 K_2CO_3 und 4·0 K_2SO_4, so erhält man $x_1 = 6{\cdot}08$ und $x_2 = 95{\cdot}75$, also $x_1 + x_2 = 101{\cdot}8$, also > 100. Hieraus ersieht man, worauf der scheinbar abnorme Befund von Malaguti $x_1 + x_2 > 100$ zurückzuführen ist. In diesen Fällen verlief die Reaktion rasch und das Gleichgewicht war fast oder ganz erreicht.

Bei Vertauschung von *K* und *Na* hat Malaguti meist grosse Verschiebungen des Zersetzungskoeffizienten beobachtet, wie aus folgender Tabelle 23 hervorgeht. In derselben ist in der zweiten Kolumne das unlösliche Salz, in der dritten das Säureradikal des löslichen Salzes verzeichnet. Die vierte und fünfte Kolumne, Z_K und Z_{Na}, enthalten die Zersetzungskoeffizienten für den Fall, dass die Säure der dritten Kolumne mit *K*, resp. *Na* verbunden ist. Je ein Versuchspaar a. und b. gehört zusammen.

Tabelle 23.

Nr.	Unlösliches Salz	Säureradikal des löslichen Salzes	Z_K	Z_{Na}
1a.	$BaSO_4$	CO_3	22·2	18·7
1b.	$BaCO_3$	SO_4	60·0	71·8
2a.	$BaHPO_4$	CO_3	46·8	25·4
2b.	$BaCO_3$	HPO_4	27·8	50·0
3a.	$BaCO_3$	CrO_4	79·0	76·0
3b.	$BaCrO_4$	CO_3	20·7	24·0
4a.	$CaCO_3$	C_2O_4	23·0	18·0
4b.	CaC_2O_4	CO_3	79·4	85·0

Irgend eine Gesetzmässigkeit lässt sich hieraus nicht ersehen. Vergleichen wir die CO_3-Lösungen, also 1a., 2a., 3b. und 4b., so wird in den beiden ersten Fällen beim Übergang von *K* auf *Na* der Zersetzungskoeffizient kleiner, in den beiden letzten Fällen grösser. Für sehr verdünnte Lösungen, für welche die Gleichgewichtskonstante dieselbe ist, sei es, dass es sich um *K*- oder *Na*-Salze handelt (vgl. Seite 543), müssen auch die Zersetzungskoeffizienten Z_K und Z_{Na} einander gleich werden. Die jetzige Verschiedenheit wird also wohl auf ungenügende Dissociation zurückzuführen sein. So hatte auch Guldberg und Waage $\frac{Na_2CO_3}{Na_2SO_4} = 5$ gefunden[1]) anstatt 4 für die betreffenden *K*-Salze.

[1]) Abeggs Ausgabe Seite 148.

Aus seinen Zersetzungskoeffizienten hat Malaguti[1]) noch folgendes Gesetz abgeleitet: „Das Verhältnis der Zersetzungskoeffizienten zweier Salzpaare ist reziprok dem Verhältnis der Zersetzungskoeffizienten der Salze mit vertauschten Säuren und Basen."

Betrachten wir beispielsweise:

Nr.	Salzpaare	Z (Zersetzungskoeffizient)
1.	$BaHPO_4 + Na_2CO_3$	25·4
2.	$BaHPO_4 + K_2CO_3$	46·8

Nehmen wir jetzt obigen Umtausch vor:

3.	$BaCO_3 + Na_2HPO_4$	50·0
4.	$BaCO_3 + K_2HPO_4$	27·8

so lautet das Gesetz: $$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{Z_4}{Z_3},$$

der erste Quotient ist gleich 0·534, der zweite 0·556.

Man erkennt aber sogleich, dass dieses Gesetz sich nicht auf den Gleichgewichtszustand beziehen kann. Bei demselben ist $Z_3 = 100 - Z_1$ und $Z_4 = 100 - Z_2$. Das Gesetz würde also lauten:

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{100 - Z_2}{100 - Z_1},$$

oder: $$-Z_1^2 + 100\,Z_1 = -Z_2^2 - 100\,Z_2,$$

woraus aber: $$\pm(Z_1 - 50) = \pm(Z_2 - 50),$$

also eine Relation zwischen den beiden offenbar ganz unabhängigen Grössen Z_1 und Z_2, die freilich bei sehr verdünnten Lösungen einander gleich werden.

Übrigens stimmt das Gesetz auch sehr wenig. Schreiben wir die obige Gleichung in der Form $Z_1 Z_3 = Z_2 Z_4$, und bilden wir diese Quotienten aus unserer Tabelle 23, indem wir z. B. bei 1 $Z_K{}^a$ mit $Z_K{}^b$ multiplizieren und mit den entsprechenden *Na*-Werten vergleichen. Wir erhalten dann:

	$Z_K{}^a \,.\, Z_K{}^b$	$Z_{Na}{}^a \,.\, Z_{Na}{}^b$
1.	1332	1343
2.	1301	1270
3.	1635	1824
4.	1826	1530

Die Werte der zweiten und dritten Kolumne sind mithin nur ungefähr als gleich zu bezeichnen, und die gelegentliche Übereinstimmung wird also nur darauf zurückzuführen sein, dass wenn $Z_{Na}{}^a$ grösser ist als $Z_K{}^a$, auch $Z_{Na}{}^b$ kleiner ist als $Z_K{}^b$. Somit bleibt wohl von der

[2]) Loc. cit. Seite 349.

ganzen Gesetzmässigkeit nur sehr wenig übrig, und ich habe sie nur deshalb besprochen, weil sie auch bei Ostwald[1]) Aufnahme gefunden hat.

10. Periodische, Überschreitungs- und Adsorptionserscheinungen.

Malaguti[2]) hat beim Studium der Salzpaare $BaSO_4 + Na_2CO_3$ und $BaCO_3 + Na_2SO_4$ eine sehr sonderbare Beobachtung gemacht, die darauf hinausläuft, dass die Zersetzung — wenigstens anfänglich — nicht mit der Zeit fortschreitet, sondern eine periodische Funktion der Zeit darstellt.

In folgenden zehn Versuchen wurden jedesmal etwa $^1/_2$ g $BaSO_4$ mit der äquivalenten Menge Na_2CO_3 und ca. 30 ccm H_2O zusammengebracht. Die Kochzeit ist in der ersten Kolumne verzeichnet; die zweite Kolumne enthält den betreffenden Zersetzungskoeffizienten.

Kochzeit in Stunden	Zersetzungskoeffizienten
$^1/_2$	12·94
1	16·78
2	17·47
4	18·73
6	15·79
8	16·26
10	17·88
12	19·00
14	18·42
16	16·84

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte die Reaktion $BaCO_3 + Na_2SO_4$. Ferner zeigte Malaguti, dass der Zersetzungskoeffizient auch von der Natur des zugesetzten $BaSO_4$ abhängt. Reines künstliches $BaSO_4$ zeigte bei gleicher Reaktionsdauer einen grössern Zersetzungskoeffizienten als ein solches, das schon zu einem ähnlichen Versuch gedient hatte, und mithin mit einer $BaCO_3$-Kruste umgeben war. Wurde diese $BaCO_3$-Kruste mittels HNO_3 fortgenommen, so lag der Zersetzungskoeffizient zwischen den erstern beiden Daten.

Eine ähnliche Erscheinung beobachtete schon Heinrich Rose[3]). Derselbe kochte eine bedeutende $BaSO_4$-Menge mit einer Lösung von 3 g K_2CO_3 während einer halben Stunde. Im Filtrat bestimmte er die Kohlensäure und Schwefelsäure. Der ausgewaschene Rückstand wurde auf dieselbe Weise jedesmal mit einer Lösung von 3 g K_2CO_3 gekocht und in den filtrierten Flüssigkeiten jedesmal wieder das Verhältnis der beiden Säuren bestimmt.

---

[1]) Man vgl. die Kritik desselben, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl. **2²**, 59.
[2]) Ann. Chim. Phys. (3) **51**, 341 (1857). [3]) Pogg. Ann. **94**, 488 (1855).

	Atomverhältnis der Schwefelsäure zur Kohlensäure
Erste Flüssigkeit	$2 : 15^3/_4$
Zweite „	$2 : 11^1/_2$
Dritte „	$2 : 15^2/_3$
Vierte „	$2 : 8^3/_4$
Fünfte „	$2 : 15^1/_2$

Für das Na_2CO_3 fand er analoge Verhältnisse. Während Rose diese verschiedenen Ergebnisse wieder auf „verschiedene Verwandtschaften" zurückführt, gibt Malaguti eine scheinbare plausible Erklärung. Nach derselben bildet sich zunächst nur $BaCO_3$, also Anstieg des Zersetzungskoeffizienten. Das gebildete $BaCO_3$ umkrustet aber das $BaSO_4$, so dass nunmehr nur noch das Na_2SO_4 — das inzwischen gebildet wurde — auf das $BaCO_3$ wirkt — Sinken des Zersetzungskoeffizienten. Das frei gewordene $BaSO_4$ wirkt wieder auf das Na_2CO_3 ein — zweiter Anstieg des Zersetzungskoeffizienten usf.

Dieser geistreiche Erklärungsversuch kann ohne die Zuziehung anderer Tatsachen nicht befriedigen. Denn das im ersten Reaktionsstadium gebildete Na_2SO_4 ist jedenfalls kleiner als die Na_2SO_4-Menge im Gleichgewicht, sonst würde die Reaktion ja überhaupt zum Stillstand gekommen sein. Dann aber ist im zweiten Stadium keine Einwirkung vom Na_2SO_4 auf das gebildete $BaCO_3$ möglich, denn damit diese Einwirkung stattfindet, muss mehr Na_2SO_4 in der Lösung enthalten sein, als dem Gleichgewichtszustand entspricht. Wäre also die Malagutische Anschauung richtig, so müsste der Zersetzungskoeffizient erst rasch ansteigen, ohne sein Maximum zu erreichen, hierauf aber, nach eingetretener oder fast eingetretener Umkrustung konstant bleiben oder doch nur sehr langsam ansteigen. Für das Fallen der Zersetzungskoeffizienten ist aber gar kein Grund vorhanden. Es handelt sich hier also um keinen Gleichgewichtszustand, wahrscheinlich spielen hier instabile *Ba*-Salze und Adsorptionserscheinungen eine Rolle.

Wiederholt habe ich die Beobachtung gemacht, dass bei den hier in Betracht kommenden Lösungen starke Übersättigungserscheinungen auftreten. Eine befriedigende Erklärung derselben steht noch aus, wobei freilich zu bemerken ist, dass die Übersättigungen wohl gelegentlich beobachtet worden sind, eine systematische Untersuchung derselben aber noch nicht durchgeführt ist.

a. Übersättigung an der stabilen Modifikation des $BaCO_3$.

Lösungen, die reicher sind an K_2CO_3 als der Sättigung an $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$ entspricht, die also auf der Kurve CB (Fig. 4,

Seite 534) liegen, werden durch Zusatz von $BaSO_4$ nicht oder nicht merklich ärmer an K_2CO_3.

Protok.-Nr. 790. Es wurden + 50 g einer an K_2SO_4 gesättigten 20%igen K_2CO_3-Lösung mit etwa 2—3 g festem K_2SO_4 am Boden zusammengebracht mit 5 g $BaSO_4$. Die Lösung wurde bei 25° gerührt. Nun enthält die Bodenkörperlösung von $BaSO_4 + BaCO_3 + K_2SO_4$ 17·8% K_2CO_3 (Tabelle 13, Seite 534), also hätte sich obige Lösung auf diesen Punkt zu bewegen müssen. Dies war jedoch durchaus nicht der Fall. Vielmehr stieg die Alkalität fortwährend an von 20%, während dreier Wochen Rührzeit, auf 21·57% K_2CO_3. Der Anstieg ist zweifelsohne auf Angriff des Glases durch die konzentrierte K_2CO_3-Lösung zurückzuführen[1]). Bei einem analogen Versuche, zu dem 5 g $BaCO_3$ — statt der 5 g $BaSO_4$ — zugesetzt worden waren, war in der gleichen Zeit der Titer noch höher gestiegen bis auf 22·14% K_2CO_3.

In einem andern Versuch (Protok.-Nr. 832) wurden je 100 g derselben 20%igen K_2CO_3-Lösung mit ± 5 g festem K_2SO_4 am Boden zusammengebracht mit:

A: 23 g ($^1/_{10}$ Mol) $BaSO_4$,
B: 19 g ($^1/_{10}$ Mol) $BaCO_3$,
C: 23 g $BaSO_4$ + 19 g $BaCO_3$.

Die sukzessiven Titrierungen ergaben nun folgende % K_2CO_3:

Nach Tagen Rührzeit	*A*	Nach Tagen Rührzeit	*B*	Nach Tagen Rührzeit	*C*
2	20·01%	2	20·11%	2	19·65%
6	20·14	6	20·50	4	19·23
13	20·51	11	20·94	21	19·01
		20	21·32		

Wieder wird die Lösung *B* stärker alkalisch als *A*. Bei Lösung *C* jedoch, bei der beide *Ba*-Salze zugesetzt wurden, ist eine starke Abnahme des Titers ersichtlich, obgleich jedenfalls auch Alkalibildung stattgefunden hat. Die Erklärung für das verschiedene Verhalten der drei Lösungen kann nun nicht darin gesucht werden, dass sich etwa das $BaSO_4$ in *A* mit einer Schicht von $BaCO_3$ umkrustet und sich so der fernern Einwirkung auf die K_2CO_3-Lösung entzogen hätte. Denn erstens ist die $BaSO_4$-Menge eine sehr beträchtliche, und zweitens bliebe es unerklärlich, weshalb derselbe Vorgang nicht in *C* eingetreten ist, wo doch von vornherein noch viel $BaCO_3$ zugesetzt

[1]) Die Titriermethode mittels *HCl* und Dimethylorange liess natürlich keine Möglichkeit zu, K_2CO_3 und *KOH* auseinander zu halten. Zurzeit als diese Versuche angestellt wurden, kannte ich die unangreifbaren Porzellanflaschen noch nicht.

worden war. Vielmehr scheint die Erklärung in der Existenz einer labilen (amorphen?) Modifikation des $BaCO_3$ zu suchen sein. In C kann diese Modifikation nicht auftreten, weil da stabiles $BaCO_3$ vorhanden ist, daher fiel auch dort der Titer und bewegte sich in der Richtung nach 17·8%. Was in A eintrat, ist fraglich. Liegt der Sättigungspunkt für $BaSO_4 + BaCO_3$ (labil) + K_2SO_4 bei weniger als bei 20% K_2CO_3, also zwischen 20 und 17·8% K_2CO_3, so findet ein Angriff von $BaSO_4$ auf die 20%ige K_2CO_3-Lösung statt, der freilich durch die gleichzeitige Alkalibildung verdeckt wird. Liegt er höher, so wird $BaSO_4$ die Lösung überhaupt nicht angreifen. Mit Rücksicht auf die Versuche 836B. und 837A. (siehe weiter unten S. 594) liegt dieser labile Punkt bei mehr als bei 20% K_2CO_3.

Um eine Vorstellung von diesen Verhältnissen zu bekommen, denke man sich in Fig. 4 (Seite 536) oberhalb C auf der Strecke CB einen zweiten Punkt C_1. Dann existieren zwei Sättigungspunkte C und C_1 mit resp. stabilem und labilem $BaCO_3$ am Boden neben $BaSO_4 + K_2SO_4$. Desgleichen müssen dann zwei Guldberg-Waagesche Kurven existieren, eine stabile CO und eine labile C_1O.

Mit Hilfe der Theorie der verdünnten Lösungen kann man zeigen, dass bei einem labilen $BaCO_3$ als Bodenkörper die Konzentration in bezug auf K_2CO_3 eine grössere sein muss. Fassen wir zu diesem Behufe einen Punkt der Kurve CO ins Auge. Liegen $BaSO_4$ und $BaCO_3$ am Boden, so gilt:

$$\frac{C_{Ba}'' \cdot C_{CO_3}''}{C_{BaCO_3}} = k_1 \quad \text{und:} \quad \frac{C_{Ba}'' \cdot C_{SO_4}''}{C_{BaSO_4}} = k_2.$$

woraus durch Division: $\frac{C_{CO_3}''}{C_{SO_4}''} \cdot \frac{C_{BaSO_4}}{C_{BaCO_3}} = \frac{k_1}{k_2}$.

Nun ist C_{BaCO_3} ein Mass für die Löslichkeit von $BaCO_3$. Ersetzen wir das stabile $BaCO_3$ am Boden durch ein labiles, so wird bei unverändertem C_{BaSO_4}, C_{BaCO_3} grösser, also muss, damit Gleichheit mit $\frac{k_1}{k_2}$ gewahrt bleiben, C_{CO_3} wachsen und C_{SO_4} kleiner werden. Die Summe beider $(C_{SO_4} + C_{CO_3})$ ist nämlich konst. $= C_{K_2}$, da die C_{Ba} wegen der geringen Löslichkeit der Ba-Salze vernachlässigt werden kann[1]). Mit andern Worten: bei einem labilen $BaCO_3$ würde die Konzentration in bezug auf K_2CO_3 grösser sein, als bei einem stabilen $BaCO_3$.

Die Bildung der stabilen $BaCO_3$-Modifikation trat manchmal spon-

[1]) Ich verdanke diese Ableitung Herrn Prof. van't Hoff.

tan ein, bisweilen wurde sie erst durch Einimpfung mit $BaCO_3$ hervorgerufen. Bei einem Versuche mit einer Bodenkörperlösung von K_2SO_4, die 28·6 % K_2CO_3 enthielt, wurden (Prot.-Nr. 809) 60 g dieser Lösung mit 5 g $BaSO_4$ versetzt. Nach zwei Tagen Rührzeit war der Gehalt auf 26·1 % K_2CO_3 gefallen. Wiewohl noch etwa die Hälfte des $BaSO_4$ intakt war — wie eine Rechnung ergibt — überwog nunmehr die Alkalibildung, denn nach vier Tagen weitern Rührens war der K_2CO_3-Gehalt auf 26·6 % angewachsen. Zusatz von fernern 10 g $BaSO_4$ brachte ihn jedoch sehr schnell herunter, denn nach drei Tagen war er auf 20·65 % K_2CO_3 gesunken. Dieser Wert liegt nicht weit von 17·8 % dem Grenzwert, speziell, wenn man auch den Alkaligehalt der Lösung berücksichtigt.

Bei einem andern Versuch jedoch (Prot.-Nr. 836B), bei dem 60 g dieser Lösung (28·6 % K_2CO_3) mit $\pm$ 20 g $BaSO_4$ versetzt wurden, ergab sich nach zwei Tagen ein Titer von 28·8 % K_2CO_3, also trotz der bedeutend grössern Menge von $BaSO_4$ noch ein Anstieg. Zusatz von 0·1 g $BaCO_3$ genügten jedoch, um nach zwei weitern Tagen Rührzeit einen Fall auf 22·4 % K_2CO_3 hervorzurufen, welche Zahl nach noch acht Tagen auf 19·9 % K_2CO_3 sank. Hier war also die Wirkung des zugesetzten $BaCO_3$ eine frappante.

Bei einer Wiederholung von 836B (Prot.-Nr. 837A) zeigte sich genau dasselbe. 70 g derselben Lösung (28·6 % K_2CO_3) mit 5 g $BaSO_4$ versehen, zeigten nach dreitägiger Rührzeit 28·7 % K_2CO_3. Nach Zusatz eines Körnchens $BaCO_3$ fiel nach weitern drei Tagen der Titer auf 25·5 %. Die Erscheinung der Übersättigung ist also eine ganz unzweideutige, und ich sehe keine andere Erklärung, als die oben mitgeteilte. Nach den letzten Versuchen zu schliessen müsste, übrigens die hypothetische Bodenkörperlösung von $BaSO_4 + BaCO_3$ labil $+ K_2SO_4$ noch mehr K_2CO_3 enthalten als 28·6 %.

Es sei noch erwähnt, dass der oben mitgeteilte Satz von Nernst über die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante und den Einzellöslichkeiten der beiden Bodenkörper, uns offenbar auch in den Stand setzt, eine unbekannte Löslichkeit des einen Bodenkörpers aus der Gleichgewichtskonstante und der bekannten Löslichkeit des zweiten Bodenkörpers zu berechnen. Diese Methode wird wohl am meisten da angebracht sein, wo die Löslichkeitsbestimmung mittels Leitfähigkeit nicht angeht, z. B. wegen der unbekannten Wanderungsgeschwindigkeit etwa bei höhern Temperaturen. Inwieweit der Satz von Nernst bisher mit der Erfahrung übereinstimmt, ist oben (S. 543) dargetan worden.

b. Überschreitungs- und Adsorptionserscheinungen.

Können die sub a. beschriebenen Erscheinungen durch die Zuhilfenahme einer labilen $BaCO_3$-Modifikation noch zu erklären versucht werden, so versagt dieser Ausweg vollständig bei folgender bei 80° beobachteten Tatsache.

Bei der Ermittlung des Guldberg-Waageschen Punktes $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$ bei 80° wurde ± 40 g einer Lösung 1000 $H_2O \backsim 8{\cdot}3\ K_2CO_3$ mit 5 g $BaSO_4 + 0{\cdot}5\ BaCO_3$ in Berührung gebracht. Diese Lösung enthält 5·99 % K_2CO_3. Im Gleichgewicht mit $BaSO_4 + BaCO_3$ sinkt der K_2CO_3-Titer auf 4·88 (vgl. Tabelle 13, Seite 534). Es wurde nun beobachtet, dass unter Umständen diese Grenze deutlich überschritten wird.

Zum Beispiel fiel (Prot.-Nr. 1013A) der Titer in 23 Tagen von 5·99 % auf 4·74 % K_2CO_3, also deutlich unter den Gleichgewichtswert 4·88 %. Auch in entgegengesetzter Richtung kamen Überschreitungen des Gleichgewichts vor, z. B. stieg eine 4·68 %ige K_2CO_3-Lösung[1]), die mit 5 g $BaSO_4 + 5$ g $BaCO_3$ versetzt wurde, in 20 Tagen auf 5·01 % K_2CO_3 (Prot.-Nr. 1013a). Da hier beide *Ba*-Salze vorlagen, konnte es sich kaum um labile Zustände handeln. Vielmehr dürften diese Phänomene auf Adsorptionen zurückzuführen sein. Auch diese Adsorptionserscheinungen sind nicht systematisch untersucht worden; im nachfolgenden seien einige Beobachtungen mitgeteilt.

Diese Störungen durch Adsorption beruhen darauf, dass $BaSO_4$ eine gewisse Menge K_2SO_4 aus der Lösung adsorbiert, später jedoch grösstenteils (oder ganz?) wieder zurückgibt. Einen Beleg für diese Adsorption geben die Versuche Prot.-Nr. 1113B—1113C, die bei 80° — in Porzellanflaschen angestellt wurden. Hierbei wurde ausgegangen von einer Lösung $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$, die enthielt: 5·0 % K_2CO_3, 1·229 % K_2SO_4, woraus $\Sigma K_2 = 8{\cdot}30$ und $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 5{\cdot}13$. Im Gleichgewicht muss diese Lösung zeigen, (vgl. Tabelle 13, Seite 534): 4·88 % K_2CO_3, 1·39 % K_2SO_4 und $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 4{\cdot}4$. Nun wurden zu je 35 g obiger Lösung wechselnde Mengen $BaSO_4$ zugesetzt und nach verschiedenen Zeiten K_2CO_3 und K_2SO_4 in den Lösungen bestimmt. Es zeigte sich, dass das K_2SO_4 gemäss der Menge $BaSO_4$ adsorbiert wird und auch gemäss der Zeit, dass aber in letzterer Beziehung eine Art Wendepunkt stattzufinden scheint.

Die folgende Tabelle gibt diese Versuchsreihe wieder. % K_2CO_3

[1]) Alle diese Lösungen enthielten 8·3 Mole K_2, entsprachen also stets der Formel $1000\,H_2O \backsim 8{\cdot}3\,K_2(SO_4 + CO_3)$.

und % K_2SO_4 sind jedesmal bestimmt, ΣK_2 und $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ daraus berechnet worden.

Tabelle 24.

Prot.-Nr.	g zugesetztes $BaSO_4$	Analysiert nach Tagen	Analysenresultat % K_2CO_3	Analysenresultat % K_2SO_4	ΣK_2	$\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$
Ausgangslösung	—	—	5·0	1·229	8·3	5·13
Gleichgewichtslösung	—	—	4·88	1·39	8·3	4·4
1113 C	10	3	4·93	1·249	8·22	4·95
1113 D	20	1	4·93	1·235	8·20	5·03
1113 E	20	3	4·87	1·201	8·07	5·11
1113 F	20	7	4·89	1·279	8·21	4·82
1113 G	20	14	—	1·299	—	—
1113 G[1])	20	30	4·83	1·327	8·16	4·58

[1]) Der letzte Versuch ist unsicher.

Die Tatsache der Adsorption ergibt sich zunächst daraus, dass ΣK_2 stets kleiner ist als 8·3. Nur fällt dieser Wert nicht stets mit der Zeit, sondern steigt nach einiger Zeit wieder an (1113F). Der K_2SO_4-Wert sollte, wenn keine Adsorption vorläge, stets zwischen 1·229 und 1·39 % liegen. Statt dessen sinkt er manchmal unterhalb des erstern Wertes. Auf die Zusammensetzung der Lösung wirken hier zwei Kräfte: einmal will sich gemäss der ΣK_2 das Gleichgewicht herstellen, dann zweitens kommt die abnehmende Wirkung hinzu, die wahrscheinlich nach einer gewissen Zeit ihr Zeichen ändert. Dadurch komplizieren sich die Verhältnisse.

Schliesslich wurde noch die Adsorption des K_2CO_3 durch $BaCO_3$ und die des K_2SO_4 durch folgende direktere Versuche geprüft (Prot.-Nr. 1121 I, resp. 1121 II). Es wurden versetzt 244·3 g einer $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$ K_2CO_3-Lösung mit 117·6 g $BaCO_3$, und die äquivalente Menge 248·1 einer $\Sigma K_2 = 8{\cdot}3$ K_2SO_4-Lösung mit 137·2 $BaSO_4$. Die Lösungen zeigten folgenden Gang:

1121 I.		1121 II.	
Tage seit Beginn	% K_2CO_3	Tage seit Beginn	% K_2SO_4
0	5·96	0	7·44
3	5·98	3	7·11
6	5·96	6	7·07
18	5·94	15	6·97

Beim K_2CO_3 findet also keine Adsorption statt, wohl aber beim K_2SO_4. Die weitere Analyse der K_2SO_4-Lösung zeigte einen Anstieg der Konzentration, doch sind die Resultate nicht ganz zuverlässig. Die Versuche wurden in Porzellanflaschen durchgeführt.

Schliesslich sei noch an den Rührversuch Seite 524 erinnert, wobei aus einer gesättigten K_2SO_4-Lösung anfangs K_2SO_4 niedergeschlagen wurde, während durch weiteres Rühren der K_2SO_4-Gehalt wieder anstieg, wobei freilich K_2SO_4 am Boden lag. Dasselbe ergibt sich auch aus 1122 II, S. 521. Diese Erscheinungen bedürfen daher noch einer gründlichen quantitativen Prüfung.

11. Fraktionierte Fällung.

Wenn man zu einer der in Fig. 4 (Seite 536) dargestellten Lösung irgend ein Kaliumsalz hinzusetzt, z. B. *KCl*, *KBr* oder *KOH*, so wird je nach der Menge des Zusatzes eine Verschiebung des betreffenden Punktes eintreten. So wird sich Punkt *A* gemäss der bekannten Gesetze senkrecht nach unten verschieben, Punkt *D* wagerecht nach links, Punkt *C* wahrscheinlich nach abwärts und links. Bei einer gegebenen Temperatur, z. B. 25°, wird also die Verschiebung des Isothermenbildes nur abhängen von *a*, der Menge der auf 1000 H_2O zugesetzten Molmenge des *K*-Salzes. *a* kann alle Werte von Null bis zur Sättigung am *K*-Salze durchlaufen[1]). Alle möglichen Verschiebungen bei 25° werden daher durch ein Modell dargestellt werden, das aus Fig. 4 durch Hinzufügung einer dritten vertikalen Achse entsteht, die den *a*-Gehalt darstellt.

Dieses Verschiebungsmodell der Isotherme, z. B. für das Salz *KCl*, enthält die Beantwortung folgender Frage: Was wird entstehen, wenn bei 25° eine $K_2CO_3 - K_2SO_4$-Lösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge $BaCl_2$ versetzt wird? Desgleichen wird das Verschiebungsmodell für *KBr*, *KOH* usw. dieselbe Frage bezüglich $BaBr_2$, resp. $Ba(OH)_2$ beantworten. Der Grund ist ein einleuchtender, denn das ganze $BaCl_2$ wird in *KCl* verwandelt, also haben wir nach Erreichung des Gleichgewichts eine Lösung von K_2SO_4, K_2CO_3 und *KCl* vor uns, die irgend einem Punkte des Modells entspricht. Die Kenntnis des Modells setzt uns also in Stand obige Frage a priori zu beantworten.

Zwei Bemerkungen werden zum Verständnis dieses Modells beitragen. Gerade so, wie in Fig. 4 (Seite 536) die Linie *ABCD* auch die Isotherme von ($K_2CO_3 + K_2SO_4 + H_2O$) bei 25° darstellte, so repräsentiert auch dieses Modell die Isotherme von ($K_2CO_3 + K_2SO_4 + KCl + H_2O$) bei 25°[2]). Der Guldberg-Waageschen Kurve in Fig. 4 ent-

[1]) Wegen der Anwesenheit der beiden andern Salze wird schon bei einem kleinern Werte von *a* Sättigung an *KCl* eintreten.

[2]) Natürlich unter der Voraussetzung, dass die drei Salze miteinander keine Verbindungen bilden.

spricht hier eine geschlossene Guldberg-Waagesche Fläche[1]), die das Modell von unten nach oben durchsetzt, und deren obere Spur darstellt die Guldberg-Waagesche Kurve bei gleichzeitiger Sättigung an KCl. In zweiter Linie ist daran zu erinnern, dass alle diejenigen Lösungen, welche nicht durch die eben beschriebene Fläche dargestellt werden, auch nicht gleichzeitig mit $BaSO_4 + BaCO_3$ in Berührung sein können. Es ist also durchaus nicht nötig, dass bei einer Zugabe von $BaCl_2$ zu einer K_2CO_3—K_2SO_4-Lösung auch gleichzeitig $BaSO_4 + BaCO_3$ ausfällt, vielmehr ist das Erscheinen der beiden unlöslichen Salze nur da zu erwarten, wo die überstehende Lösung nach Erreichung des Gleichgewichts auch einen Punkt der Guldberg-Waageschen Fläche darstellt.

Lassen wir nun von diesen Gesichtspunkten aus einige ältere Arbeiten Revue passieren. Debus[2]) fällte eine Lösung von $BaCl_2$ und $CaCl_2$ mit einer so kleinen Menge Na_2CO_3, dass die Lösung praktisch unverändert blieb, und bemühte sich, eine Beziehung zwischen dem Quotienten $\frac{C_{Ba}}{C_{Ca}}$ in der Flüssigkeit und $\frac{Ba}{Ca}$ im Niederschlag zu finden. Nun ist es ganz klar, dass falls die Debusschen Lösungen ausserhalb der betreffenden Guldberg-Waageschen Kurve lagen, er nur ein Salz im Niederschlag finden konnte[3]). Dies hat auch Debus für gewisse Lösungen festgestellt. Lagen dagegen seine Lösungen auf der Guldberg-Waageschen Kurve, so war ein Ausfallen beider Salze zu erwarten, und hier existiert auch die von Debus vergeblich gesuchte Beziehung. Bezeichnen wir nämlich die Konzentration der gelösten Ba-, resp. Ca-Salze mit m und n, so werden, wenn ein wenig $BaCO_3$, resp. $CaCO_3$ ausfällt, die Konzentrationen auf $m - \Delta m$, resp. $n - \Delta n$ fallen. Δm und Δn sind aber auch gleich den Mengen der ausgefallenen CO_3-Salze. Es ist daher für den Grenzfall das Verhältnis der Salze im Niederschlag $\frac{dm}{dn}$, wenn in der Lösung das Verhältnis $\frac{m}{n}$ herrscht. Oder: Setzt man zu einem Punkte einer Guldberg-Waageschen Kurve eine kleine Menge Fällungsmittel hinzu, so ist das Verhältnis der beiden Salze im Niederschlag gleich dem Differentialquotienten der Guldberg-Waageschen Kurve für diesen Punkt[4]).

[1]) Nicht zu verwechseln mit der Guldberg-Waageschen Fläche für verschiedene Temperaturen (Seite 544). [2]) Lieb. Ann. 87, 238 (1853).

[3]) Wieder, wenn $CaCO_3$ und $BaCO_3$ miteinander keine Verbindungen eingehen.

[4]) Der hier ausgesprochene Satz ist einer Verallgemeinerung fähig, worauf ich gelegentlich zurückkommen werde.

Wir wollen hier den Zahlen von Debus nicht näher nachgehen, zumal es sehr wahrscheinlich ist, dass bei ihm kein Gleichgewicht vorlag, indem er seine Niederschläge zu kurze Zeit nach ihrem Entstehen abfiltrierte. Die Zahlen von Debus werden vielleicht wieder einmal Interesse gewinnen, wenn es sich um die Kinetik heterogener Systeme handeln wird, für den vorliegenden statischen Zweck kann man wenig aus ihnen entnehmen. Dasselbe gilt auch für eine andere, zeitlich frühere, Untersuchung von Debus[1]) in der Lösungen von Kalk und Baryt mit ein wenig Na_2CO_3 versetzt wurden. Dass hierbei keine Gleichgewichte vorlagen, folgt aus der Tatsache, dass alle seine Lösungen, wie verschieden auch ihre Kalk- und Barytkonzentration war, einen Niederschlag von beiden Salzen erzeugten. So erschienen $BaCO_3$ und $CaCO_3$ am Boden von zwei Lösungen, die beide in 100 g Lösung je 0·075 g Kalk und 0·377, resp. 0·62 g Baryt enthielten. Einer der beiden Niederschläge war also sicher nicht im Gleichgewicht[2]).

Ähnliche Versuche wie Debus hat Morris[3]) angestellt, indem er Lösungen von $K_2SO_4 + K_2CO_3$ (sowie auch solche von $K_2CO_3 + K_2CrO_4$) mit $BaCl_2$ fällte. Bei ihm waren die Mengen des zugesetzten $BaCl_2$ grösser. Eine Neuberechnung des Materials von Morris erscheint deshalb nicht nötig, weil wieder die Garantie für das Gleichgewicht nicht vorliegt. Beispielsweise (loc. cit. Seite 269) ergab Versuch 78, bei dem der Niederschlag sofort abfiltriert wurde, im Niederschlag 9·43 % BaO an CO_2 gebunden und im Filtrat $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 3{\cdot}36$. Beim identischen Versuch 83, bei dem bloss der Niederschlag vorher mit der Lösung

[1]) Lieb. Ann. **85**, 103 (1853).

[2]) Verf., der über die Arbeiten von Debus zunächst nach den Jahresberichten referiert hatte, war nicht wenig erstaunt, als er in der Debusschen Originalarbeit (Lieb. Ann. **85**, 111. 1853) eine der Form nach ganz ähnliche Betrachtung, wie die seinige, über die Beziehungen des Differentialquotienten zur Ausscheidung fand. Die bemerkenswerte Stelle lautet: „Dies Verfahren, welches ich die Methode der teilweisen Fällung nennen möchte, hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Differentiation eines mathematischen Ausdrucks. So wie die unabhängige Variable durch einen kleinen Zuwachs nicht merklich geändert wird, so werden die Massen des Kalks und Baryts in ihrem gegenseitigen Verhältnis durch Zusatz einer kleinen Menge Kohlensäure nicht wesentlich gestört; und wie in der Form der mathematischen Funktion eben durch die Differentiation gewisse neue Koeffizienten zum Vorschein kommen, so erscheint hier ein Niederschlag, welcher in seiner Zusammensetzung das Gepräge seiner Abkunft an sich trägt und der Ausdruck der Verwandtschaften ist, welche die beiden Basen der Mutterflüssigkeit gegen die CO_2 äussern."

[3]) Lieb. Ann. **213**, 253 (1882).

$^1/_2$ Stunde gekocht wurde, waren die Zahlen 4·96% und $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 4{\cdot}01$. Noch krasser widersprechen sich Versuch 80 und 84, von denen der letztere wieder $^1/_2$ Stunde lang gekocht wurde. Die Zahlen sind für Versuch 80, 60·65% BaO an CO_2 gebunden und $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 2{\cdot}94$, und für Versuch 84 entsprechend 100% und 1·70. Bei einem dritten Versuch endlich (87), der absolut genau wie 84 angestellt wurde, fand er 0% $BaCO_3$ und $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4} = 12{\cdot}85$. Höchstwahrscheinlich lag hier irgend ein Versehen oder eine Überschreitungserscheinung vor. Zum Rechnen ist natürlich ein solches Material ganz unbrauchbar.

Zu konkretern Resultaten gelangte Horstmann[1]). Er fällte Lösungen von kohlen- und oxalsaurem Kalium mit $CaCl_2$ und untersuchte den Endzustand. Das Hauptresultat seiner zahlreichen (200) Versuche besteht darin, dass er den Einfluss der ausgeschiedenen $CaCO_3$-Modifikation auf das Gleichgewicht klar erkennt. Beispielsweise fällt er (Versuch 1, Seite 250) eine Lösung von K_2CO_3 kalt mit $CaCl_2$ und erhält ein gallertartiges $CaCO_3$. Wird jetzt $K_2C_2O_4$ zugesetzt, so verwandelt sich fast das ganze $CaCO_3$ in CaC_2O_4. Wird hingegen die Fällung der K_2CO_3-Lösung in der Siedehitze vorgenommen — wodurch ein kristallinisches $CaCO_3$ entsteht —, so wird in derselben Zeit nur sehr wenig $CaCO_3$ von zugegossenem $K_2C_2O_4$ in CaC_2O_4 verwandelt. Ob es sich bei letzterm Versuch schon um das Gleichgewicht handelte, oder ob eine sehr verlangsamte Umwandlung vorlag, bleibe dahingestellt. Ferner gebührt Horstmann das Verdienst, das „endgültige stabile Gleichgewicht" von dem nicht definitiven (heute würden wir sagen stabilen und labilen Gleichgewichte) unterschieden zu haben (loc. cit. Seite 250). Endlich kommt er auch zur Überzeugung, dass bei solchen Versuchen über das chemische Gleichgewicht ein möglichst starkes und häufiges Schütteln, am besten durch Maschinenkraft, nötig ist, wenn man zu sichern Resultaten kommen will.

Auch in einer Arbeit von Chesneau[2]), zeigt sich deutlich der Einfluss der Zeit. Er fällte Lösungen von $Cu(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2$ mit H_2S und fand, dass das Verhältnis $\frac{Cu}{Pb}$ in dem sofort filtrierten Niederschlag 1·74, dagegen in dem nach 38 Tagen abfiltrierten Niederschlag 23·1 betrug.

---

[1]) Verhandlungen des naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg **2**, 247 (1880).

[2]) Compt rend. **111**, 269 (1890).

Wir kommen jetzt zu den neuern Arbeiten auf diesem Gebiete, bei denen bereits die Theorie von Arrhenius berücksichtigt ist. Zunächst ist da eine Abhandlung von Paul[1]) zu erwähnen, in der auf moderner Grundlage die fraktionierte Fällung zweier organischer Säuren durch Zusatz von $NaOH$ und HCl theoretisch und experimentell untersucht wird. In einem von Küster[2]), ferner von Küster und Thiel[3]) untersuchten Fall lag eine Mischbarkeit der Bodenkörper — $AgCl + AgBr$, resp. $AgBr + AgSCN$ — vor.

Den wertvollsten Beitrag liefert aber die schon mehrfach genannte Arbeit von Findlay[4]). Wie schon früher bemerkt (Seite 541), hat er einen Teil der Guldberg-Waageschen Kurve bestimmt. Seine gelösten Körper waren NaJ und Na_2SO_4, seine Bodenkörper PbJ_2 und $PbSO_4$. Völlig klar darüber, was eintreten wird, wenn er zu diesen Lösungen ein Pb-Salz, z. B. $Pb(NO_3)_2$, hinzufügt, bestimmt er von vornherein die Verschiebung des Gleichgewichts durch variabeln Zusatz von $NaNO_3$, nach unsern oben entwickelten Anschauungen also einige Schnitte durch das Dreisalze-Modell. Findlay weiss, dass nur dann eine gemeinschaftliche Fällung beider Pb-Salze zu erwarten ist, wenn ein Punkt der Guldberg-Waageschen Kurve vorliegt, während sonst im Gleichgewicht nur ein Salz ausfallen kann, und weist dies experimentell nach. Dass seine Versuche auch vom Standpunkt der Dissociationstheorie beleuchtet und berechnet werden, sei noch nebenher erwähnt. Wenn aber Findlay das Fazit zieht, dass eine Trennung zweier Salze durch fraktionelle Fällung nur bis zu dem Punkte ausgeführt werden kann, der durch die Gleichgewichtskonstante bestimmt ist, so ist dem hinzuzufügen, dass dieser Satz nur für eine Temperatur gilt, und dass hier ein polythermes Arbeiten wahrscheinlich viel weitgehendere Trennung ermöglichen wird, und dass in einigen Fällen schon verschiedene Konzentrationen bei derselben Temperatur bessere Ausbeuten gewähren dürfte.

Werfen wir einen Rückblick auf das Kapitel der fraktionierten Fällungen, so sehen wir, dass die meisten ältern Versuche wegen der zu kurzen Versuchsdauer unrichtige Zahlen ergeben haben. Man muss das Eintreten des Gleichgewichts abwarten, und aus unsern Bestimmungen der Guldberg-Waageschen Punkte wissen wir, wie langsam sich diese Gleichgewichte einstellen. Für die Analyse und die Technik,

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 105 (1894).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 81 (1899).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 129 (1902).
[4]) Diese Zeitschr. **34**, 409 (1900).

denen solch lange Zeiten im allgemeinen nicht zur Verfügung stehen, ist wohl auch das schliessliche Gleichgewicht weniger wichtig als die bis zur Erreichung desselben auftretenden Erscheinungen, bei denen, wie wir gesehen haben, vielfach labile Zustände ins Spiel treten. Über die Wege aber, die zum Gleichgewichte führen, besagt die derzeitige Phasenlehre nichts; eine gesetzmässige Festlegung derselben ist vielmehr nur vom Studium der heterogenen Reaktionskinetik zu erwarten.

12. Zusammenfassung.

Die vorstehende Untersuchung verfolgte einen doppelten Zweck. Zunächst handelte es sich um das Studium der Paare ($BaSO_4 + K_2CO_3$), sowie ($BaCO_3 + K_2SO_4$) vom Standpunkte der reziproken Salzpaare aus. Mit Hilfe der bekannten Methoden, die für den speziellen Fall hier und da noch etwas ausgearbeitet werden mussten, wurde diese Aufgabe zu lösen versucht. Die gewonnenen Erfahrungen finden ihren Gesamtausdruck in einer räumlichen Darstellung, von der ein kleiner Teil alle Wege enthält, die die vergangenen Forscher gewandelt sind. Dieses Modell stellt aber gewissermassen nur eine provisorische Lösung dar, insolange nämlich die analytischen Gleichungen seiner Linien und Flächen unbekannt bleiben. Hier setzen das Massenwirkungsgesetz und die Dissociationstheorie ein und lehren uns, wenigstens für gewisse Kurvenscharen des Modells, die analytischen Gleichungen zum mindesten in erster Annäherung kennen. Ein fernerer Fortschritt in dieser Frage ist also nicht von der Phasenlehre zu erwarten — die hier ihr Werk bis zu einer gewissen Vollständigkeit erledigt hat —, sondern von einem weitern Ausbau der Theorie der Lösungen.

Auf der andern Seite haben die Betrachtungen und die Diskussion an der Hand des Modells und seiner Schnitte zu einigen neuen Ergebnissen geführt, von denen hervorzuheben sind: 1. Eine allgemeine Methode zur Entscheidung über die Stabilität eines Salzpaares, insbesondere da anwendbar, wo zwei von den vier Salzen schwerlöslich sind. 2. Die starke Variation des bisher als konstant angesehenen Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2SO_4}$ mit der K_2-Konzentration und der Temperatur. 3. Die Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges der vier festen Salze. 4. Ein näheres Eindringen in die Natur der fraktionierten Fällung, wobei sich eine einfache Beziehung zwischen den ausgeschiedenen Salzen und den Salzen in der Lösung ergab, und wobei es sich ferner zeigte, dass nicht dem Ziel, sondern dem Weg der Reaktion in praktischer Hinsicht die Hauptrolle zukommt.

In zweiter Linie kamen historisch-kritische Gesichtspunkte in Betracht. Die Salzpaare $BaSO_4 + K_2CO_3$ und $BaCO_3 + K_2SO_4$ sind in den letzten 100 Jahren von hervorragenden Chemikern immer wieder, und zwar hauptsächlich vom Standpunkt der Affinitätslehre aus untersucht worden. Wir gewinnen ein nicht uninteressantes vergleichendes Bild von der Exaktheit und Ökonomie der Versuche bei den verschiedenen Autoren, wie von ihrer sehr ungleichen Fähigkeit dieselben zu diskutieren. In theoretischer Beziehung ist es von Interesse zu sehen, wie lange es dauerte, bis man sich von dem vollkommen unfruchtbaren Affinitätsbegriff emanzipierte. Den letzten Schritt in dieser Beziehung tat wohl van't Hoff (1877), als er die Affinitätskräfte von Guldberg und Waage, in welchen endlich ein Mass für die Wirkung der Verwandtschaft gefunden schien, auf den klaren Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit zurückführte, in dem kein Raum mehr für die Affinität und ihr Walten übrig blieb. Im speziellen wurden — um nur die bedeutendern Autoren zu nennen — neben Guldberg und Waage auch noch besprochen die Arbeiten von Dulong, H. Rose, Malaguti, Debus und Horstmann. Hier gestatteten die Ergebnisse des Verfassers, eine in manchen Fällen zahlenmässige Kritik an den Resultaten der frühern Autoren zu üben. Im ganzen wurde eine Reihe von zum Teil berühmten ältern Arbeiten unter das Dach der Phasenlehre gebracht.

Nachschrift. Prof. Bredig machte mich freundlichst auf eine von mir übersehene Arbeit von Foote[1]) aufmerksam, der die Quotienten $\frac{K_2CO_3}{K_2C_2O_4}$ bestimmte bei Calcit und CaC_2O_4 als Bodenkörper. Das Resultat der Ableitung S. 593 ist dort ebenfalls enthalten, indem gezeigt wird, dass der Quotient $\frac{CO_3''}{C_2O_4''}$ beim instabilen Aragonit am Boden 1·3 grösser ist als wie beim stabilen Calcit.

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 740 (1900).

Berlin-Wilmersdorf, $\frac{\text{19. Februar}}{\text{19. Juli}}$ 1905*.

* Kapitel 1—8 wurden am erstgenannten Datum, der Rest am zweiten an die Redaktion geschickt.

Berichtigung zu der Abhandlung:
Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion.

Von

George Senter.

In meiner unlängst unter obigem Titel publizierten Arbeit[1]) steht folgendes (Seite 737):

„Nernst ist der Meinung, dass dieselben Überlegungen (d. h. dass die Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion durch die Diffusion der reagierenden Stoffe zum Katalysator bedingt wird) auf den katalytischen Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Platin und ähnliche Substanzen anwendbar sind . . . .“ usw.

Nun hat Herr Professor Nernst mich freundlich darauf aufmerksam gemacht, dass dieses nicht ganz richtig ist. Die betreffende Stelle der Nernstschen Arbeit[2]) lautet folgendermassen:

„Da diese Reaktionen (Wirkung von Bredigscher Lösung usw.) wohl ausschliesslich an der Grenzfläche des Katalysators sich abspielen, so wird die Geschwindigkeit keineswegs durch den Mechanismus der betreffenden Reaktion, sondern wenn, was allerdings von vornherein nicht sicher ist, der Katalysator während des Reaktionsverlaufes konstante Beschaffenheit behält und zugleich mit praktisch unendlicher Geschwindigkeit die betreffenden Substanzen an der Grenzfläche zur Reaktion bringt, auch hier lediglich durch die Diffusion der reagierenden Stoffe zum Katalysator bedingt werden.“ Herr Prof. Nernst hat sich also selbst nur sehr vorsichtig über die Frage ausgesprochen.

Ich bedauere, Herrn Prof. Nernst hierin Unrecht getan zu haben, und nehme gern diese Gelegenheit wahr, die Sache richtig zu stellen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **51**, 737 (1905).

[2]) Diese Zeitschr. **47**, 55 (1904).

Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen[1]).

Von

Joh. Plotnikow.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. — I. Qualitative Versuche. — II. Beschreibung der Apparate und der Versuchsmethode. 1. Das Reaktionsgefäss. 2. Der Thermostat. 3. Das Korrektionsgefäss. 4. Apparat zur Erzeugung beliebig tiefer konstanter Temperaturen. 5. Der Gang der Versuche. 6. Berechnung der Versuche. — III. Bestimmung der Ordnung der Reaktion $C_2H_4 + Br_2$ bei $-78°$. 1. Versuche mit überschüssigem Brom oder Äthylen. 2. Versuche mit nahe äquivalenten Konzentrationen beider Komponenten. 3. Berechnung der Ordnung. — IV. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Reaktion. 1. Versuche zwischen -80 und $-90°$. 2. Versuche bei $-98°$. 3. Berechnung des Temperaturkoeffizienten. — V. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

Einleitung.

Die chemische Kinetik beschäftigt sich hauptsächlich mit zwei Fragen: erstens, mit der Bestimmung der Ordnung einer Reaktion, und zweitens mit der Feststellung ihrer Temperaturkoeffizienten. Alle bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete der physikalischen Chemie sind bis jetzt nur in Intervallen zwischen Zimmertemperatur und $+600°$ ausgeführt worden. Für Temperaturen jenseits dieser beiden Grenzen sind nur wenige qualitative Untersuchungen bekannt. Der Grund liegt einerseits in der Schwierigkeit, eine Reaktion zu finden, welche bequem messbare Geschwindigkeit im Gebiete der extremen, sowohl der hohen, wie der tiefen Temperaturen besitzt, und anderseits in der Schwierigkeit, falls auch eine solche Reaktion vorhanden ist, sie experimentell zu untersuchen.

Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten K mit der Temperatur T ist dem absoluten Betrage nach bei Zimmertemperatur, wie uns die Erfahrung lehrt, für alle Reaktionen ziemlich gleich; das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten pro $10°$:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t}$$

schwankt zwischen 2 und 3, für höhere Temperaturen von 300 bis $600°$ beträgt es ungefähr 1·5.

[1]) Kurzer Auszug aus der Inaug.-Dissert. Leipzig 1905.

Für extrem niedrige Temperaturen sollte man umgekehrt grosse Werte erwarten. Aus den Gleichungen, welche den Zusammenhang zwischen K und T darstellen, lässt sich nicht bestimmt voraussagen, wie die Reaktionen sich in der Nähe des absoluten Nullpunktes verhalten werden.

Diese Fragen können, nach meiner Ansicht, nur auf dem experimentellen Wege beantwortet werden, denn eine direkte Übertragung der bei gewöhnlichen Temperaturen gültigen Gesetzmässigkeiten auf die extremen ist sehr gewagt. Da jede, wenn auch kleine Erweiterung unserer experimentellen Kenntnisse auf diesem Gebiete ein gewisses Interesse beanspruchen dürfte, habe ich einen Vorstoss in dasselbe unternommen, und die in neuerer Zeit bequem gewordene technische Darstellung der niedrigen Temperaturen erleichterte meine Arbeit beträchtlich.

I. Qualitative Versuche.

Es sind nicht viele Reaktionen bekannt, deren Geschwindigkeit bei sehr tiefen Temperaturen eine bequem messbare Grösse besitzt. Mit Ausnahme der Reaktion zwischen Fluor und Wasserstoff, welche noch bei der Temperatur der flüssigen Luft mit Explosion stattfindet, gehen fast alle Reaktionen bei tiefen Temperaturen so ungeheuer langsam vor sich, dass man sagen kann, sie finden praktisch überhaupt nicht statt, weil durch keine Mittel ihr Gang sich messbar verfolgen lässt. Viele Tatsachen deuteten darauf hin, dass die Vereinigung des Äthylens mit den Halogenen Chlor und Brom zu Äthylenchlorid, resp. -bromid[1]) scheinbar bei sehr tiefen Temperaturen mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Da die Reaktion zwischen Brom und Äthylen aus praktischen Gründen einen Vorzug vor der zwischen Chlor und Äthylen zu haben schien, so wurde sie für die Untersuchung ausgewählt. Als passendes Lösungsmittel für die beiden Stoffe erwies sich niedrig siedender Petroläther (Siedepunkt $+40^0$); er löst Brom und Äthylen im Intervalle von -80 bis -120^0 in genügenden Quantitäten (Brom bis 0·05 Mol. pro Liter), bei noch tiefern Temperaturen nimmt die Löslichkeit des Broms ab, und die des Äthylens zu.

Zur Orientierung über die Geschwindigkeit des Umsatzes wurden bei -78^0 (feste CO_2 + Alkohol) gesättigte Lösungen von Äthylen und Brom in Petroläther hergestellt.

Beim Zusammengiessen beider Lösungen liess sich eine anfangs rasche, dann allmählich langsamer werdende Farbenabnahme beobachten,

[1]) W. Hardin, Verflüssigung der Gase 1900, S. 179.

und ungefähr nach 40—50 Minuten erschien die Lösung farblos, aber trübe, infolge der Ausscheidung des bei der Reaktion sich bildenden Äthylenbromids, welches sich allmählich in fester Form zu Boden setzte.

Der Versuch kann als gutes Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr tiefen Temperaturen empfohlen werden. Zu einer messenden Verfolgung aber ist diese kolorimetrische Methode wegen der durch die niedrige Versuchstemperatur bedingten Schwierigkeiten ganz ungeeignet. Aber auch jede chemische Methode, etwa durch Titration des Broms die Reaktion zu verfolgen, ist ausgeschlossen, weil eine Erwärmung der reagierenden Mischung bei der Probenahme nicht zu vermeiden ist. So war es als ein glücklicher Umstand zu betrachten, dass durch einen Vorversuch, der in einem dilatometerartigen Gefäss angestellt wurde, eine erhebliche Kontraktion während der Umsetzung zu konstatieren war, die sich dann als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit verwenden liess.

Nach vielen Bemühungen und Herumprobieren waren alle Hindernisse (meist technischer Natur) beseitigt, und die Apparate und die Versuchsordnung hatten folgende Gestalt angenommen.

II. Beschreibung der Apparate und der Versuchsmethode.

Der Apparat (Fig. 1), in welchem die Reaktionen ausgeführt wurden, besteht aus vier Teilen, erstens aus dem eigentlichen Reaktionsapparat, zweitens dem Thermostat, drittens dem Korrektionsgefäss und viertens dem Gefäss zur Erzeugung beliebig tiefer konstanter Temperaturen.

1. Das Reaktionsgefäss.

Das Reaktionsgefäss besteht aus zwei Hauptteilen, von denen der eine A das Dilatometer darstellt, während der andere B zum Verteilen der zu mischenden Lösung dient. A ist ein nach oben konisch zulaufendes dünnwandiges Glasrohr von 25 cm Länge mit 2·3 cm Durchmesser. An den Konus ist ein knieförmig gebogenes, sorgfältig kalibriertes Kapillarrohr von 0·8 mm Durchmesser angeschmolzen, dessen wagerechter Schenkel eine Länge von 65 cm besitzt. Die Bewegung des Meniskus in der Kapillare diente als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses Mass ist nur einheitlich, solange Kapillare und Gefässvolumen sich nicht ändern; um also den Vergleich bei Anwendung verschiedener Exemplare des Reaktionsgefässes vornehmen zu können, wurden die Kapillaren, wie die Gefässe sorgfältig dem Volumen nach bestimmt.

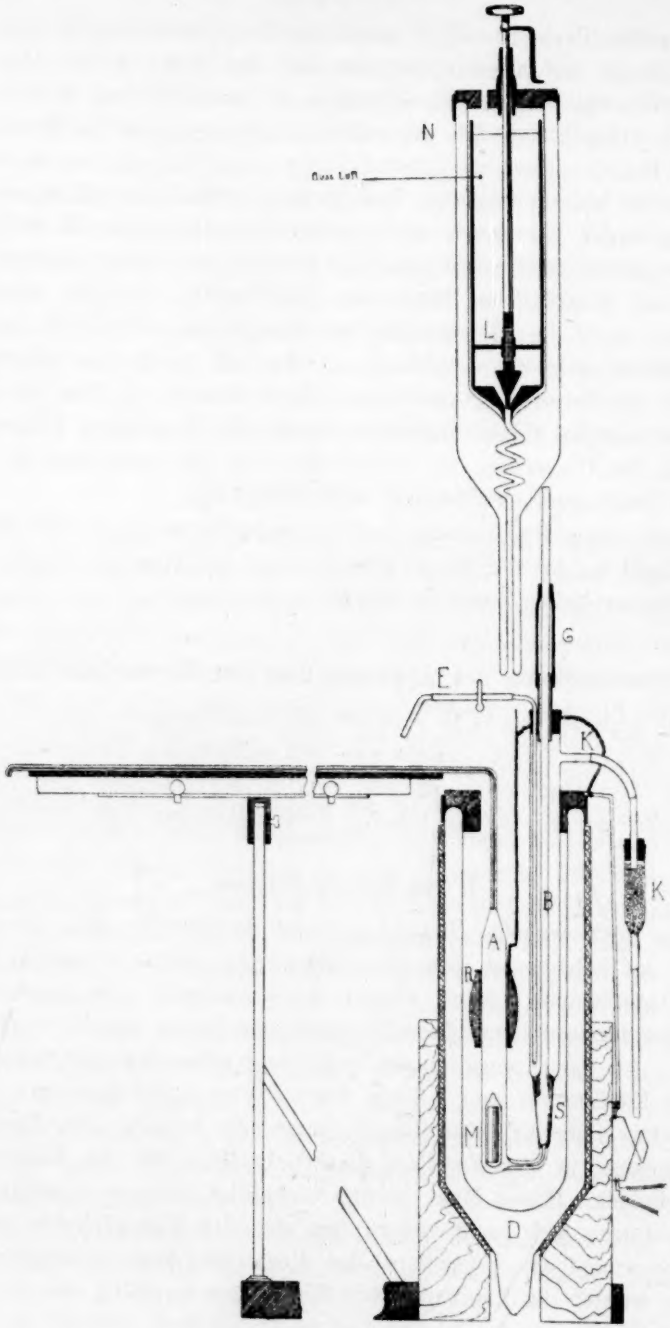


Fig. 1.

Auf diese Weise konnte man die Volumenänderungen in verschiedenen Kapillaren auf eine einzige, als normale angenommen, reduzieren und die Resultate verschiedener Versuche miteinander vergleichen. In dem Reaktionsgefässe selbst befindet sich ein von einem Glasmantel vollständig umschlossenes Eisenröhrchen von 8 cm Länge.

Die äussere Umwandung des Reaktionsgefässes umschliesst eine 9 cm hohe Spule aus Buchsbaumholz, welche mit durch Seide isoliertem Kupferdraht von 0·6 mm Durchmesser umsponnen ist. An dem obern Rande der Spule ist ein Metallstab befestigt, mittels dessen die Spule beliebig gehoben oder gesenkt werden kann. Wird nun die Spule mit irgend einer Stromquelle verbunden, so wird der im Innern befindliche Eisenkern magnetisiert und folgt allen Bewegungen der Spule.

Durch einen seitlichen knieförmigen Ansatz steht das Rohr *A* mit einem andern, *B*, in Verbindung. Der Ansatz selbst hat in seinem untern Teile die Form einer dickwandigen Kapillare von 3 mm Durchmesser und geht dann in ein konusartiges Verschlussstück über, welches durch einen sorgfältig eingeschliffenen, mit einem langen Glasstiele versehenen Stöpsel geschlossen werden kann. Der als Handhabe dienende lange Glasstiel des Stöpsels überragt das Gefäss *B* um etwa 20 cm und läuft frei beweglich in einem kurzen Glasrohre, welches den das Gefäss *B* oben abschliessenden Kork durchbohrt; über den obern Teil des Glasröhrchens ist ein Gummischlauch gezogen, dessen anderes Ende den Glasstab luftdicht umschliesst. Auf diese Weise kann der Stab um einige Millimeter gehoben und gesenkt werden, ohne dass Luft in den Apparat eintritt. Zur Entleerung, resp. Füllung des Rohres *B* dient ein dünnes Glasrohr *E*, welches durch eine zweite Bohrung des obern Korkverschlusses geht. Unterhalb des letztern ist an das Rohr *B* ein kurzer Ansatz *K* angeschmolzen, der mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Saugrohre, resp. Blasrohr in Verbindung steht. So kann aus dem Rohre *B* nach *A* je nach Belieben eine grössere oder kleinere Flüssigkeitsmenge hinübergedrückt, resp. abgesaugt werden.

2. Der Thermostat.

Als Thermostat wurde ein zylindrisches und versilbertes Weinhold-Dewarsches Vakuumgefäss von 40 cm Höhe und 12 cm innerm Durchmesser benutzt. Dasselbe ist in einem Holzkasten bis zur Hälfte eingelassen und in seinem Oberteile mit Filzplatten bekleidet. Der Holzkasten ist in einem soliden gusseisernen Mantel montiert, wodurch dem ganzen Apparat eine grosse Stabilität gegeben wird. Seitlich von dem Thermostat ist ein starker Eisenstab befestigt, welcher auf seinem obern

Ende eine wagerechte Holzskala trägt zum Ablesen der in dem Kapillarrohr stattfindenden Volumenänderungen. Da der Reaktionsapparat in den Thermostat niemals in genau wagerechter Lage eingestellt werden kann, ist die Skala so eingerichtet, dass sie der Richtungsänderung der Kapillarröhre angepasst werden kann. Zur Ablesung der Temperatur diente ein Petroläther-thermometer mit einer Skala von —60 bis —120°, mittels welcher die Temperatur mit der Genauigkeit 0·1° abgelesen werden konnte.

Der Thermostat wurde mit einem dünnen Brei von fester feinverteilter Kohlensäure und Alkohol gefüllt. Diese Mischung wurde in stetiger lebhafter Bewegung erhalten durch einen Schraubenrührer, dessen Windungen einen Abstand von 3 cm und einen Durchmesser von 3·5 cm besassen. Die Höhe der Schraube war gleich 15 cm. Die Schraube ist aus einem grossen für Holzbohrung bestimmten Spiralbohrer hergestellt und dreht sich mit sehr geringer Reibung in einem Metallrohre, indem sie am Boden dieses Rohres die Flüssigkeit aussaugt und durch ein grosses seitliches Loch in demselben weiter oben wieder austreten lässt. Die Versuchstage wurden so ausgewählt, dass an ihnen ein mittlerer Barometerstand herrschte (753—755 mm). Während der verhältnismässig kurzen Versuchsdauer (2—3 Stunden) änderte sich der Barometerstand, also auch die Temperatur des Thermostaten fast garnicht.

3. Das Korrektionsgefäss.

Mit dem oben beschriebenen Apparate, der allen technischen Anforderungen zu entsprechen schien, wurde eine Reihe von Vorversuchen angestellt. Dieselben ergaben zwar ein allgemeines Bild des Reaktionsverlaufes, doch fiel letzteres infolge der Temperaturschwankungen bei jedem Versuche verschieden aus, und die den Verlauf darstellenden Kurven nahmen eine mehr oder weniger wellenförmige Gestalt an. Diesem Übel abzuhelfen, wurde folgende Korrektionsmethode angewandt. Es wurde ein Gefäss, von demselben Durchmesser wie das Reaktionsgefäss *A*, dasselbe Flüssigkeitsvolumen enthaltend, wie das erstere, und mit gleicher sorgfältig kalibrierten Kapillare versehen, in den Thermostaten getaucht. Dieselben Volumenschwankungen, welche im eigentlichen Reaktionsgefäss durch die Temperaturschwankungen verursacht wurden, mussten selbstverständlich auch im Korrektionsgefässe gleichzeitig vor sich gehen. Es war mir ein Leichtes, die Volumenschwankungen im Korrektionsgefässe abzulesen und von der Volumenabnahme im eigentlichen Reaktionsgefässe in Abzug zu bringen. Diese Schwankungen (angenommen, dass sie in der ganzen Masse gleichzeitig vor

sich gehen) konnten mit einer Genauigkeit $\pm 0{\cdot}1$ mm eliminiert werden. Man durfte erwarten, dass die auf diese Weise korrigierte Reaktionskurve den wirklichen Verlauf fehlerlos darstellen würde, was in der Tat auch vollkommen eingetroffen ist. Die grosse Bedeutung des Korrektionsgefässes leuchtet demnach ohne weiteres ein.

4. Apparat zur Erzeugung beliebig tiefer konstanter Temperaturen.

Nachdem sich die oben beschriebene Methode als gut bewährt hat, und zahlreiche Versuche bei -78^0 zum Konstatieren der Reaktionsordnung gemacht waren, konnte man zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten derselben bei tiefen Temperaturen schreiten. Zuerst musste man einen Weg zur Erzeugung konstanter unter -78^0 liegender Temperaturen finden. Am einfachsten lässt sich eine solche durch Hineintröpfeln von flüssiger Luft in vorher bis -78^0 mit fester Kohlensäure abgekühlten Alkohol hervorbringen. Hat man nun auf diese Weise die gewünschte Temperatur erreicht, so handelt es sich weiter darum, dieselbe auf gleicher Höhe zu erhalten. Die Regulierung wurde auf folgende Weise erzielt.

Ein versilbertes Dewarsches Gefäss N (Fig. 1) von 8 cm Durchmesser, 30 cm Länge im Innern, wurde an seinem untern Ende mit einer dünnen, anfangs spiralförmigen Röhre versehen. Dieses Rohr wurde am Ende mit der äussern Wand verschmolzen. Die Spirale diente dabei als eine Feder, welche das Gefäss von dem Zerspringen infolge der Zusammenziehung des Glases während der Abkühlung bewahrte. In das Gefäss wurde ein mit dünnem Tuch bezogenes Metallrohr hineingeschoben, dessen unterer Teil die Gestalt eines abgestumpften Kegels besass. In dem Metallzylinder selbst ist mittels einer dreiarmigen Versteifung eine Mikrometerschraubenmutter L befestigt, in welcher eine an langem Holzstiele befestigte Mikrometerschraube läuft. Die Spitze der Schraube ist kegelförmig zugeschliffen und passt genau in die untere Kegelöffnung des Rohres. Ob nun das Ventil dicht schliesst, kann mittels reinem Äther ausprobiert werden.

Auf dem, das Dewarsche Gefäss schliessenden Korke ist ein geteilter Kreis angebracht und am Holzstiele ein metallener Zeiger befestigt. Diese Anordnung hat den Zweck, die Regulierung des Ausflusses der flüssigen Luft möglichst präzis zu gestalten.

Die Handhabung des Apparates ist die folgende: Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, werden die weitern Temperaturänderungen nur durch die Änderung der Niveauhöhe und die dadurch bedingte Änderung der Ausflussgeschwindigkeit der flüssigen Luft ver-

ursacht. Diese Schwankungen sind durch allmähliches Öffnen des Kegelventils in bestimmten Zeitintervallen leicht zu regulieren. Der Einfluss der Temperaturschwankungen auf die Angaben des Apparates werden auf übliche Weise mittels des Korrektionsgefässes eliminiert.

Damit möchte ich die kurze Beschreibung des von mir benutzten Apparates beenden. Ich glaube, damit ein Modell angegeben zu haben, welches erlaubt, beliebige tiefe und konstante Temperaturen zu erhalten. Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode hängen nur von den Eigenschaften des Kühlungsmittels und der Thermostatflüssigkeit ab.

Zum Schluss dieses Kapitels sei noch erwähnt, dass die beiden Dewarschen Gefässe von F. O. R. Goetze in Leipzig, das Petroläthertermometer für tiefe Temperaturen von der Glastechnischen Anstalt A. Haak in Jena, die Glasteile des Apparates von Otto Pressler in Leipzig, die Metallteile vom Universitätsmechaniker Fritz Köhler in Leipzig, wasserfreies, reines Brom und Petroläther, Siedepunkt 40°, von Kahlbaum in Berlin, flüssige Luft von der Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen in Berlin bezogen wurden.

5. Der Gang der Versuche.

Das zu den Versuchen benutzte Brom wurde in zu Kugeln ausgeblasenen Kapillarröhren gefüllt. Die Kapillare wurde möglichst dicht an der Kugel abgeschmolzen, worauf die Gewichtsbestimmung des Broms erfolgte. Die Bestimmung des Gehalts an freiem Brom in Petrolätherlösung geschah nach dem Ausschütteln mit wässeriger KJ-Lösung durch Titration mit $Na_2S_2O_3$-Lösung, dessen Titer durch $K_2Cr_2O_7$ und direkt durch freies Brom festgestellt war. Um etwaige, durch Licht verursachte Nebenreaktionen des Broms mit Petroläther zu vermeiden, wurden schwarzlackierte Gefässe benutzt.

Die zur Herstellung von Äthylen für die Versuche bei — 78° benutzte Alkoholschwefelsäuremethode wurde später aufgegeben und statt dieser für spätere Versuche die Gewinnung des Gases durch Einwirkung von Äthylenbromid auf metallisches arsenfreies Zink in alkoholischer Lösung angewandt.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Wirkung des Äthylens auf die Reaktion je nach der Darstellungsmethode verschieden ist, worauf ich nachher eingehend zurückkommen werde. Die Aufbewahrung des Äthylens geschah im Gasometer über Wasser.

Der als Lösungsmittel dienende Petroläther wurde auf die Anwesen-

heit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Zugabe einiger Tropfen Brom geprüft.

Trat sofort die Entfärbung ein, so wurde das Präparat verworfen, resp. einer neuen Destillation unterzogen. Obwohl beim spätern Gange der Versuche alle Anzeichen darauf hinwiesen, dass die Löslichkeit des Äthylenbromids in Petroläther bei — 78° eine verschwindend kleine ist, so wurde dennoch, um auch die geringste Möglichkeit der Auflösung und Übersättigung des sich bildenden Reaktionsprodukts auszuschliessen, der Petroläther mit ein paar Tropfen Äthylenbromid versetzt.

Der Verlauf des Versuchs im allgemeinen gestaltete sich folgendermassen. Zunächst wurde die Bromlösung hergestellt: das geschah, indem eine Bromkapsel in auf — 78° gekühlten Petroläther zerschlagen wurde. Diese Lösung wurde dann in das Rohr *B* gesaugt und nach Öffnen des Glasschliffes in das Rohr *A* hinübergetrieben. Alle etwaigen im Rohre *B* zurückgebliebenen kleinen Brommengen wurden mit Hilfe weiter hineingesogenen Petroläthers ausgewaschen und dann nach der oben beschriebenen Methode quantitativ bestimmt. Das angewandte Brom ist damit bekannt als Differenz zwischen dem abgewogenen und der kleinen im Gefässe *B* zurückgebliebenen Menge, die durch Titrieren ermittelt wurde. Nachdem das Rohr *B* von neuem mit Petroleumäther gefüllt worden war, wurde dasselbe durch das Rohr *E* mit Äthylen gesättigt, was bei regelmässiger Gaszufuhr ungefähr eine Viertelstunde in Anspruch nahm. Vor dem Einleiten in den Petroleumäther passierte das Äthylen mehrere mit Kalilauge und Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen. Sobald das Korrektionsgefäss das Eintreten einer konstanten Temperatur anzeigte, begann die eigentliche Ausführung des Versuchs: nach Öffnen des Schliffes wurde die Äthylenpetrolätherlösung von *B* nach *A* hinübergelassen, und zwar so lange, bis die Flüssigkeitssäule beinahe das freie Ende der Kapillare erreichte.

Sowie der Meniskus sich eingestellt hatte, wurde die Magnetspule mit dem Strom verbunden und der eiserne Kern zwei- bis dreimal hin und her bewegt. Hierauf begann die Ablesung der Volumenänderung, was anfangs jede Minute, später alle fünf bis zehn Minuten geschah. Gleichzeitig erfolgte die Ablesung der Temperaturschwankungen an dem Korrektionsgefässe.

Nachdem die Reaktion beendigt ist, wurde die im Gefässe *B* zurückgebliebene Äthylenlösung ausgeblasen und durch reinen Petroläther ausgewaschen. Nach dem Öffnen des Schiffes wurde das Reaktionsgemisch von *A* nach *B* übergeführt, und die Farbe zeigte sofort, welcher Stoff im Überschuss war. War Äthylen im Überschuss, so wurde eine

bestimmte Menge Brom hinzugegeben und die Flüssigkeit in KJ-Lösung eingeblasen. Der Bromüberschuss wurde zurücktitriert. War Brom im Überschuss vorhanden, so vereinfacht sich das Verfahren, indem man direkt das Reaktionsgemisch in KJ-Lösung einblasen kann. Auf diese Weise lies sich die Endkonzentration eines der beiden im Überschuss gewesenen Stoffes bestimmen.

Während des Verlaufs der Reaktion musste sich diese letztere durch einen regelmässigen Rückgang des Meniskus in der Kapillare bemerkbar machen.

Diese aber konnte im Anfang nicht zur Geltung kommen, da der elektrische Strom in der Spule Wärme erzeugte, und dieselbe das Flüssigkeitsvolumen beeinflusste; so war auch hierfür eine Korrektion erforderlich.

Es gelangte immer ein Strom von 1 Amp. (10 Volt) zur Anwendung, und die Korrektion für die durch ihn erzeugte Erwärmung wurde auf folgende Weise bestimmt: nachdem die Reaktion ihr Ende erreicht hat (d. h. keine Volumenänderung mehr zu konstatieren war), wurde der Strom in die Spule geschickt und dieselbe Zahl der Hubbewegungen in demselben Zeitintervalle wie beim Anfange der Reaktion gemacht.

Die Ablesung der Volumenänderung geschah jede Minute, ebenso auch im Korrektionsgefässe, und zwar so lange, bis der Meniskus wieder seinen Ausgangspunkt erreicht hatte. Dann wiederholte man den Versuch in derselben Weise noch zweimal.

So wurde bei einer Reihe von Reaktionen verfahren, und alle Korrektionen ergaben gut miteinander übereinstimmende Werte (Maximum der Differenz der miteinander korrespondierenden Ablesungen von einem Versuch zum andern $= {}^1/_2$ mm).

Infolgedessen wurde für alle spätern Versuche eine und dieselbe (mittlere) Korrektion in Rechnung gebracht (Kapitel III, Tabelle 1a). Man muss hierzu bemerken, dass diese Stromkorrektur nur die bei -78^0 mittels fester Kohlensäure angestellten Versuche betrifft. Denn die Ursache der Wirkung der Stromwärme besteht darin, dass die dickflüssige Masse der Thermostatflüssigkeit sich sehr schwer in dem engen Raume zwischen der Spule und dem Glasgefässe bewegen lässt.

Bei den Versuchen, welche mit der flüssigen Luft ausgeführt werden, fällt diese Ursache infolge der Leichtbeweglichkeit der Masse vollständig weg; und die Stromkorrektur wird, wie es auch das Experiment zeigte, gleich Null.

Der Versuch I (Kapitel III, Tabelle 1a, b) und die ihn darstellende Zeichnung (Fig. 2) geben uns ein volles Bild über den Verlauf einer Reaktion mit allen dazu gehörigen Korrektionen.

Noch eine Frage ist zu erörtern, ob die grosse Wärmetönung dieser Reaktion 29100 kal. pro Mol. auf dieselbe eine störende Wirkung ausübt oder nicht. Im Durchschnitt zeigen die Reaktionen in der ersten Minute eine Volumenänderung von 1 mm, was 0·00236 g umgesetzten Broms entspricht (Kapitel IV).

Das heisst, dass in der ersten Minute:

$$\frac{29100 \times 0{\cdot}00236}{160} = 0{\cdot}43 \text{ kal.}$$

frei werden.

Da das Volumen des Reaktionsgefässes = 63 ccm, die spezifische Wärme des Petroläthers = 0·5 und das spezifische Gewicht = 0·8 (alles bei — 78°), so lässt sich die dieser Wärmetönung (angenommen, dass keine Wärmeleitung stattfindet), entsprechende Temperaturerhöhung zu:

$$t = \frac{29100 \times 0{\cdot}00236}{160 \times 63 \times 0{\cdot}8 \times 0{\cdot}5} = 0{\cdot}017^0$$

berechnen.

Derselben würde ungefähr eine Volumenänderung in der Kapillare von 2 mm entsprechen, weil 1 mm der Ablesung ungefähr 0·0067° gleich ist.

Volumenänderung von 2 mm oder mehr müssten eine grosse und mit der Konzentration variable Unregelmässigkeit der Konstanten hervorrufen.

Da aber derartige Störungen überhaupt in keinem Falle beobachtet wurden, so ist daraus zu schliessen, dass die Wärmeleitung des Petroläthers gross genug ist, um diese kleinen bei der Reaktion freiwerdenden Wärmemengen abzuführen. Am deutlichsten trat es bei den mit flüssiger Luft ausgeführten Versuchen zutage, weil bei diesen die Stromkorrektur vollständig fortfiel, und deshalb jede kleinste Wirkung der Reaktionswärme hätte sichtbar werden müssen.

6. Berechnung der Versuche.

Auf oben beschriebene Weise wurden also die Anfangskonzentrationen von Brom und Äthylen bestimmt. Der ganze Reaktionsverlauf ergab einerseits ein genaues Bild der Umsetzung, anderseits die gesamte dem gebildeten Äthylenbromid entsprechende Volumenabnahme.

Hiermit waren alle Daten für die Berechnung der Versuche gegeben.

Wie bekannt, besitzen die Reaktionsgleichungen nach ihrer Integration folgende Gestalt:

für die erste Ordnung:

$$0{\cdot}4343\,kt = \log\frac{b}{b-y},$$

oder:

$$0{\cdot}4343\,k(t_2-t_1) = \log\frac{b-y_1}{b-y_2};$$

für die zweite Ordnung:

1. $a = b$:

$$b\,.\,kt = \frac{y}{b-y},$$

oder:

$$k(t_2-t_1) = \frac{1}{b-y_2} - \frac{1}{b-y_1};$$

2. $a \gtrless b$:

$$0{\cdot}4343\,(a-b)\,kt = \log\left(\frac{b\,.\,(a-y)}{a\,.\,(b-y)}\right).$$

Um in unserm Falle diese Formeln anwenden zu können, muss man die Volumenabnahmen in die entsprechenden Konzentrationsabnahmen überführen. Das geschieht auf folgende Weise:

Der gesamten Volumenabnahme m (ausgedrückt in mm) entspricht die Menge b (Mol) des gebildeten Äthylenbromids, resp. verbrauchten Broms oder Äthylens; 1 mm der Volumenabnahme entspricht also $\frac{b}{m}$ Äthylenbromid und x mm, demgemäss:

$$\frac{bx}{m} = y.$$

Nach dem Einsetzen des $\frac{bx}{m}$ anstatt y bekommen die obigen Gleichungen folgende Gestalt:

für die erste Ordnung:

$$0{\cdot}4343\,kt = \log\left(\frac{b}{b-\frac{bx}{m}}\right) = \log\left(\frac{m}{m-x}\right),$$

oder:

$$0{\cdot}4343\,k(t_2-t_1) = \log\frac{b-\frac{bx_1}{m}}{b-\frac{bx_2}{m}} = \log\frac{m-x_1}{m-x_2};$$

für die zweite Ordnung:

1. $a = b$:

$$kt = \frac{\frac{bx}{m}}{b-\frac{bx}{m}} = \frac{x}{b\,(m-x)},$$

oder:

$$k(t_2-t_1) = \frac{1}{b-\frac{bx_2}{m}} - \frac{1}{b-\frac{bx_1}{m}} = \frac{1}{b}\left(\frac{m}{m-x_2} - \frac{m}{m-x_1}\right);$$

2. $a > b$:

$$0{\cdot}4343\,(a-b)\,kt = \log\left(\frac{b\,.\,(a-\frac{bx}{m})}{a\,.\,(b-\frac{bx}{m})}\right),$$

$$\frac{a-\frac{bx}{m}}{b-\frac{bx}{m}} = \frac{am-bx}{bm-bx} = \frac{am-bm+bm-bx}{bm-bx} = 1+\frac{(a-b)}{b}\cdot\frac{m}{(m-x)},$$

$$0{\cdot}4343\,(a-b)\,kt = \log\left(\frac{b}{a}+\frac{a-b}{a}\cdot\frac{m}{m-x}\right).$$

In dieser Gestalt ist die letzte Formel sehr bequem für die Berechnung.

III. Bestimmung der Ordnung der Reaktion $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$ bei -78^0.

Um die Ordnung der Reaktion $C_2H_4 + Br_2$ zu bestimmen, wurde eine grosse Reihe von Versuchen angestellt. Im ganzen sind bei -78^0 fünfzehn Versuche gemacht worden, von denen nur die letzten sieben hier angegeben sind, weil die ersten infolge mangelhafter Erfahrung bei der Handhabung der Apparate nur als quantitative Vorversuche eine Bedeutung haben.

Alle diese Versuche kann man in zwei Reihen teilen. Zu der ersten gehören die Versuche, bei denen einer der reagierenden Stoffe in grossem Überschusse genommen ist, so dass seine Konzentration als konstant angesehen werden kann, zur zweiten gehören die Versuche mit variablen Konzentrationen beider Stoffe.

Die in folgenden Tabellen benutzten Buchstaben haben folgende Bedeutung:

v = Volumen des Reaktionsgefässes A;
T = Temperatur des Thermostaten;
t = Zeit in Minuten;
a, b = Anfangskonzentrationen des Äthylens und Broms in Molen pro Liter ausgedrückt;
x' = Ablesungen in mm, korrigiert nur unter Berücksichtigung der Kaliberfehler der Kapillare;
c = Korrektur der Temperaturschwankungen in mm ($+c$ bedeutet eine, infolge der Temperaturerhöhung entstandene Volumenvergrösserung, die der gesamten Volumenänderung zugegeben werden muss, $-c$ das Umgekehrte);
e = Korrektion für die Stromwärme (immer positiv);
x = Ablesungen in mm, korrigiert unter Berücksichtigung der Ka-

liberfehler der Kapillare, Temperaturschwankungen und Stromwärme;

k_1, k_n = Geschwindigkeitskonstanten, berechnet nach der ersten Ordnung:
k_1 = vom Anfangspunkt,
k_n = von Minute zu Minute;

k_2 = Geschwindigkeitskonstanten, berechnet nach der zweiten Ordnung:
$a = 0{\cdot}4343$;
$A = 0{\cdot}4343\ (a - b)$.

Besondere Bemerkungen zu den Versuchen 1—7.

Sie wurden alle bei der Temperatur -78^0 ausgeführt.

Einem mm der Ablesung entsprach 0·0019 g Brom.

Die Stromkorrectur e (Strom: 1 Ampère, 10 Volt) ist für alle Versuche dieselbe (siehe Kapitel III, Tabelle 1a).

1. Versuche mit überschüssigem Brom oder Äthylen.

Versuch 1.

Um ein klares Bild über den quantitativen Verlauf der Reaktion zu geben, wird das Protokoll des ersten Versuchs möglichst vollständig angegeben.

Bromkapsel enthält	0·2535 g	Brom
Das Ausspülen ergab	0·0108 „	„
Zur Reaktion wurden angewandt	0·2427 „	„

Äthylen war in sehr grossem Überschusse.

Tabelle 1a.

Zeit t'	Abl. x'	korr. c	korr. e
2^h —	48	0	0
„ 1′	68	„	2
„ 2	84	„	4
„ 3	99	−0·5	5
„ 4	111	0	5
„ 5	122	„	4
„ 6	134	„	3
„ 7	140	„	2
„ 8	146	„	2
„ 9	151	„	1
„ 11	157	„	1
„ 14	163	„	0
„ 19	168	−0·5	„
„ 27	172	„	„
„ 40	176	−2	„
„ 50	177	−3	„
3 —	178	−4	„

Der Verlauf dieser Reaktion ist durch die Kurve Fig. 2 dargestellt.

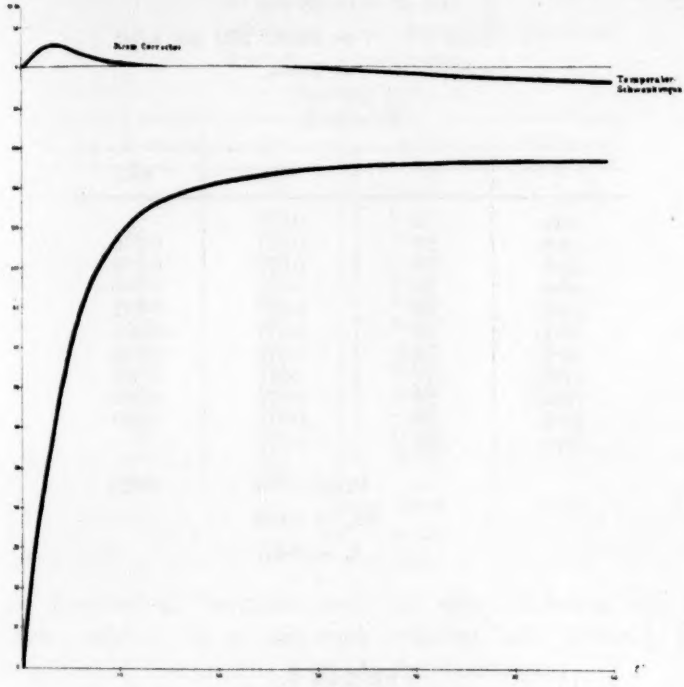


Fig. 2.

Tabelle 1b.

v = 63 ccm
Brom b = 0·024 Mol pro Liter
Äthylen a = konst.

t'	x	αk_1	αk_{11}
0	0		
1	22	0·0833	
2	40	0·0829	0·083
3	56	0·0850	0·089
4	68	0·0842	0·082
5	78	0·0840	0·082
6	89	0·0887	0·113
7	94	0·0850	0·063
8	100	0·0857	0·090
9	104	0·0842	0·073
11	110	0·0815	0·069
∞	126		
		Mittel 0·0844	0·0827

αk_1 = 0·0834

k_1 = 0·19

Versuch 2.

v = 63 ccm
Brom b = 0·0201 Mol pro Liter
Äthylen a = konst.

Tabelle 2.

t'	x	$\alpha k_,$	$\alpha k_{,,}$
0·4	8	0·083	
1·4	24	0·077	0·075
2·4	38	0·078	0·078
3·4	50	0·078	0·080
4·4	59	0·077	0·072
5·4	67	0·077	0·076
6·4	74·5	0·078	0·085
7·4	79	0·076	0·060
8·4	84	0·076	0·080
10·4	90	0·073	0·060
∞	109	0·077	
		Mittel 0·077	0·074

$\alpha k_,$ = 0·076
$k_,$ = 0·17.

Versuch 3.

v = 63 ccm
Brom b = 0·0143 Mol pro Liter
Äthylen a = konst.

Tabelle 3.

t'	x	$\alpha k_,$	$\alpha k_{,,}$
0·4	7	0·10	
1·4	23	0·11	0·11
2·4	37	0·12	0·13
3·4	46	0·11	0·11
4·4	52	0·11	0·09
5·4	58	0·11	0·11
6·4	61	0·10	0·07
7·4	64	0·10	0·08
8·4	67	0·10	0·11
9·4	69	0·10	0·09
∞	78		
		Mittel 0·11	0·10

$\alpha k_,$ = 0·105
k = 0·24

Versuch 4.

v = 63 ccm
Äthylen a = 0·0327 Mol pro Liter
Brom b = konst.

Tabelle 4.

t'	x	$\alpha k_,$	$\alpha k_{,,}$
1	52	0·155	
2	92	0·165	0·174
3	117	0·163	0·160
4	132	0·156	0·135
5	144	0·155	0·150
6	152	0·153	0·140
7	158	0·152	0·146
8	162	0·150	0·135
9	165	0·148	0·138
10	167	0·146	0·125
11	169	0·149	0·176
12	170	0·147	0·125
13	171	0·149	0·176
∞	173		
		Mittel 0·152	0·150
		$\alpha k_,$ = 0·151	
		$k_,$ = 0·35	

Die Konstanten, berechnet nach der ersten Ordnung von Minute zu Minute, zeigen, wie es sich auch erwarten liess, grössere, aber in den möglichen Fehlergrenzen liegende Schwankungen.

Die absoluten Werte der Konstanten in Versuchen 1, 2, 3 (Äthylen im Überschusse) betragen also:

0·19
0·17
0·24
Mittel 0·20

Diese müssten einander gleich sein, wenn die Konzentrationen des im Überschusse vorhandenen Äthylen gleich wäre. Leider wurde versäumt, diese bei jedem Versuche zu bestimmen, und damit fiel auch die Möglichkeit weg, die Konstanten miteinander, wie auch mit denen nach der zweiten Ordnung berechneten, zu vergleichen.

Beide Versuchsreihen, sowohl mit überschüssigem Äthylen, wie mit überschüssigem Brom, liessen sich nur nach der ersten Ordnung berechnen, was ein Zeichen dafür ist, dass die Reaktion zwischen Äthylen und Brom eine Reaktion zweiter Ordnung sein muss.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde eine Reihe von Versuchen mit nahe äquivalenten Konzentrationen der beiden reagierenden Stoffe ausgeführt, deren Ergebnisse im nächsten Kapitel beschrieben sind.

2. Versuche mit nahe äquivalenten Konzentrationen beider Komponenten.

Versuch 5.

v = 61 ccm
Brom b = 0·0362 Mol pro Liter
Äthylen a = 0·0451 „ „ „
$a - b$ = 0·0089 „ „ „

Tabelle 5.

t'	x	Ak_2
3	79	0·020
4	102	0·025
5	118	0·026
6	130	0·027
7	138	0·028
8	143	0·027
9	148	0·027
10	152	0·027
11	154	0·026
12	156	0·026
13	158	0·025
14	160	0·025
15	161	0·024
∞	186	

Mittel 0·0256
Ak_2 = 0·0256
k_2 = 6·6

Versuch 6.

v = 61 ccm
Brom b = Äthylen a.
Äthylen a = 0·0126 Mol pro Liter

Tabelle 6.

t'	x	ak_2
2	10	0·094
3	14	0·095
4	18	0·100
5	23	0·115
6	25	0·110
7	26	0·100
8	27	0·094
10	29	0·085
13	31	0·075
18	35	0·070
23	38	0·066
28	42	0·071
33	45	0·076
38	47	0·077
58	61·5	0·071
∞	63	

Mittel 0·0866
ak_2 = 0·0866
k_2 = 6·8

Versuch 7.

v = 61 ccm, a Äthylen = b Brom = 0·018 85 Mol pro Liter.

Tabelle 7.

t'	x	ak_2
1	10	0·12
2	20	0·13
3	26	0·12
4	30	0·11
5	34	0·11
6	40	0·12
7	42	0·11
9	49	0·11
12	57	0·12
14	60	0·12
17	65	0·12
19	68	0·12
21	70	0·12
23	72	0·12
25	74	0·13
27	75	0·12
31	78	0·13
∞	97	

Mittel 0·12 ak_2 = 0·12 k_2 = 6·4

3. Bestimmung der Ordnung.

Aus den Versuchen 1, 2, 3, 4 folgt, dass die Reaktion zwischen Brom und Äthylen bei grossem Überschusse einer der beiden Stoffe nach der ersten Ordnung verläuft. Also ist zu erwarten, dass die variablen Konzentrationen der beiden Komponenten die Reaktion sich nach der zweiten Ordnung berechnen lässt; die in den Tabellen 5, 6, 7 angegebenen und nach der zweiten Ordnung berechneten Versuche zeigen auch eine befriedigende Übereinstimmung der Konstanten, sowohl während des Versuchs wie auch von Versuch zu Versuch. Die Konstanten (nach Molen) haben die Werte:

6·6 6·8 6·4.

Als mittlerer Wert kann 6·6 angenommen werden. Dabei muss betont werden, dass zu diesen Versuchen jedesmal neu präparierter Petroläther benutzt wurde und die Übereinstimmung der Resultate kann als Beweis dafür dienen, dass die unvermeidlich vorhandenen geringen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des Petroläthers scheinbar keine merklichen katalytischen Einflüsse ausübten.

Bei den letzten zwei Versuchen waren zufällig die Konzentrationen des Äthylens und Broms einander gleich, und das bietet eine gute Gelegenheit, die Ordnung der Reaktion auf noch irgendwelche andere Weise zu konstatieren.

Am geeignetsten scheint die van't Hoffsche Differentialformel zu sein. Wie bekannt hat diese Formel folgenden Ausdruck:

$$n = \frac{\log\left(\frac{\Delta c_1}{\Delta t_1} : \frac{\Delta c_2}{\Delta t_2}\right)}{\log (c_1 : c_2)},$$

wobei n die Ordnungszahl der Reaktion bedeutet, c_1 und c_2 sind die Anfangskonzentrationen zweier verschiedenen Reaktionen, $\frac{\Delta c_1}{\Delta t_1}$ und $\frac{\Delta c_2}{\Delta t_2}$ sind die mittlern Geschwindigkeiten der beiden. Auf Grund der in den Versuchen 6 und 7 angegebenen Daten kann man folgende Tabelle herstellen.

	Anfangskonzentration	t' Zeit der Umsetzung für	
	c	50%	70%
Versuch 7	0·01885	8·8′	18·9′
Versuch 6	0·0126	13·6′	31·5′

$$\log (c_1 : c_2) = \log (\log 0{\cdot}01885 : 0{\cdot}0126) = 0{\cdot}174\,94,$$

für 50% ist:

$$\frac{\Delta c_1}{\Delta t_1} = \frac{0{\cdot}00942}{8{\cdot}8}; \qquad \frac{\Delta c_2}{\Delta t_2} = \frac{0{\cdot}0063}{13{\cdot}6};$$

$$n = \frac{0{\cdot}36377}{0{\cdot}17498} = 2{\cdot}08.$$

für 70%: $\frac{\Delta c_1}{\Delta t_1} = \frac{0{\cdot}0132}{18{\cdot}9}$; $\frac{\Delta c_2}{\Delta t_2} = \frac{0{\cdot}00882}{31{\cdot}5}$;

$$n = \frac{0{\cdot}39695}{0{\cdot}17494} = 2{\cdot}26.$$

Auf Grund aller obenerwähnten Tatsachen kann kein Zweifel mehr sein, dass die Reaktion der Vereinigung von Äthylen mit Brom eine Reaktion zweiter Ordnung ist, d. h. dass die Formel der Reaktion des Bruttovorganges identisch ist mit der Formel:

$$C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2,$$

und nur jetzt konnte man zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten schreiten.

IV. Bestimmung des Temperaturkoeffizienten.

Diese Versuchsreihe unterscheidet sich von der frühern in zwei Punkten: 1. Äthylen wurde aus arsenfreiem Zink und reinem Äthylenbromid in alkoholischer Lösung hergestellt; 2. infolge der Abwesenheit fester Kohlensäure in der Thermostatflüssigkeit und deshalb ihrer Leichtbeweglichkeit fällt die Stromkorrektur vollständig weg. Bei jedem Versuche wurden die Temperaturschwankungen angegeben, weil sie hier viel grösser sind und unregelmässiger verlaufen als bei den Versuchen mit fester Kohlensäure.

1 mm der Ablesung entspricht 0·00236 g Brom.

Die Bezeichnung der Buchstaben bleibt die frühere.

Die Kurve der Reaktion (Fig. 3I, Vers. 11) gibt ein sehr interessantes Bild; anfangs zeigt sie eine sehr starke Volumenabnahme in verhältnismässig kurzer Zeit, dann folgt ein Knick, und die Kurve verläuft weiter ganz glatt bei geringer Volumenabnahme. Die Reaktion selbst konnte solche grossen Volumenabnahmen in so kurzer Zeit nicht geben, also muss irgend ein anderer Grund vorhanden sein. Der scharfe Knick und der darauffolgende langsame Verlauf der Reaktion kann als Beweis dafür angesehen werden, dass erst von diesen Punkte an der Gang des Meniskus der durch die Reaktion selbst bedingten Volumenänderung entspricht. Wenn es tatsächlich so ist, oder, mit andern Worten gesagt, die Erscheinung ganz sekundärer Natur ist und auf die Reaktion selbst gar keinen Einfluss ausübt, so muss die Reaktionskurve, von diesem Knick bis zum Anfangspunkte extrapoliert, denselben Verlauf zeigen wie die frühern, d. h. sich nach der zweiten Ordnung berechnen lassen.

1. Versuche zwischen — 80 und — 90°.

Versuch 8.

$v = 60$ ccm Brom $b = 0.0394$ Mol pro Liter Äthylen $a = 0.0745$.
$a - b = 0.0351$ $T = -80.2°$

Tabelle 8.

t'	x'	c	x korr.	Ak_2
2	12	0	12	0.0078
3	14	+ 1	15	0.0068
4	17.5	+ 2.5	20	0.0069
5	20.5	+ 3.5	24	0.0068
6	24	+ 5	29	0.0070
12	56	— 2	54	0.0077
18	67.5	— 0.5	67	0.0070
19	69	0	69	0.0069
20	70	+ 1	71	0.0069
21	71	+ 2	73	0.0069
22	72.5	+ 2.5	75	0.0068
23	74	+ 2	76	0.0067
24	75.5	+ 1.5	77	0.0066
25	77.5	+ 1.5	79	0.0066
26	79.5	+ 1.5	81	0.0066
28	81.5	+ 1.5	83	0.0064
30	83	+ 2.0	85	0.0062
40	92	+ 5	97	0.0060
∞	160	0	160	

Mittel 0.0068

$Ak_2 = 0.0068$ $k_2 = 0.446$

Versuch 9.

$v = 60$ ccm Brom $b =$ Äthylen $a = 0.0354$ Mol pro Liter $T = -84.5°$.

Tabelle 9.

t'	x'	c	x korr.	ak_2
10	9	+ 1	10	0.0071
20	18.5	2.5	21	0.0081
30	23.5	4.5	28	0.0077
40	27	7	34	0.0074
60	33	12	45	0.0070
70	36	15	51	0.0073
90	45	17	62	0.0078
130	64	10	74	0.0075
140	64	11	75	0.0071
150	65	12	77	0.0070
160	64	15	79	0.0070
180	62	20	82	0.0070
200	68	22	90	0.0075
220	80	14	94	0.0076
250	95	3	98	0.0076
∞	149	1	150	

Mittel 0.0074

$ak_2 = 0.0074$ $k_2 = 0.209$

Versuch 10.

$v = 60$ ccm Brom $b = 0{\cdot}0218$ Mol pro Liter Äthylen $a = 0{\cdot}0770$ Mol pro Liter
$a - b = 0{\cdot}0552$ $T = -86{\cdot}6°$.

Tabelle 10.

t'	x'	c	x korr.	Ak_2
1	6	− 5	1	0·0035
2	10	− 8	2	0·0034
3	13	− 10	3	0·0036
3	17	− 13	4	0·0035
5	20	− 15	5	0·0036
6	24	− 18	6	0·0036
8	29	− 22	7	0·0032
14	41	− 31	10	0·0027
16	43	− 31	12	0 0029
18	44	− 30	14	0·0030
20	46	− 30	16	0·0031
22	47	− 29	18	0·0033
23	47	− 29	18	0·0031
35	59	− 33	26	0·0033
38	63	− 33	30	0·0035
43	62	− 31	31	0·0032
48	70	− 30	40	0·0041
73	103	− 50	53	0·0042
92	88	− 28	60	0·0042
∞	90	0	90	

$Ak_2 = 0{\cdot}0034$ $k_2 = 0{\cdot}142$. Mittel 0·0034

2. Versuche bei −98°.

Versuch 11.

$v = 60$ ccm Brom $b = 0{\cdot}0406$ Mol pro Liter Äthylen $a = 0{\cdot}146$ Mol pro Liter
$a - b = 0{\cdot}1054$ „ „ „ $T = -98{\cdot}2°$.

Tabelle 11a.

t'	x'	c	x korr.	t'	x'	c	x korr.
1	0	0	0	60	108	− 2	106
2	21	− 4	17	65	112	− 4	108
3	30	− 8	22	70	112	− 3	109
4	38	− 12	26	80	100	+ 13	113
5	45	− 12	33	90	109	+ 6	115
6	49	− 10	39	100	108	+ 10	118
7	56	− 11	45	117	121	0	121
8	53	− 5	48	120	116	+ 6	122
9	53	0	53	130	108	+ 16	124
10	57	0	57	133	125	0	125
15	77	− 2	75	165	131	+ 3	134
20	81	− 4	77	174	136	0	136
25	80	+ 2	82	190	138	+ 1	139
30	87	0	87	210	137	+ 6	143
35	96	− 4	92	220	136	+ 9	145
40	107	− 10	97	230	137	+ 11	148
45	105	− 5	100	242	152	0	152
47	101	0	101	265	163	− 8	155
50	98	+ 6	104	280	166	− 6	160

Das traf auch in der Tat ein, wie es aus der Tabelle 11b ersichtlich ist.

Jede Extrapolation ist mit grössern oder kleinern Fehlern verknüpft. Um dieselben im gegebenen Falle abzuschwächen und die absoluten

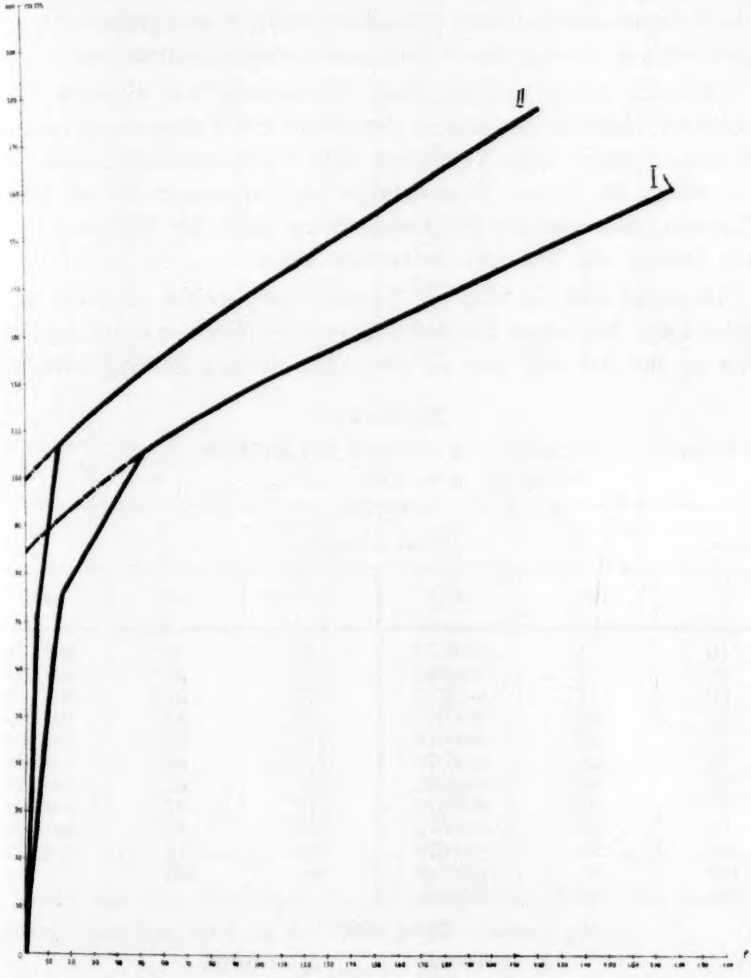


Fig. 3.

Werte der Konstanten genauer zu bestimmen, wurde noch ein Versuch bei derselben Temperatur gemacht, aber mit andern Konzentrationen. Die Bromkonzentration ist kleiner und die Äthylenkonzentration beträchtlich grösser.

Der Versuch (Tabelle 12a, Fig. 3II) zeigt genau dasselbe Bild, nur dass die anfängliche Volumenabnahme grösser ist und in kürzerer Zeit verläuft. Die letzte Tatsache macht die Extrapolation genauer. Über die Ursache dieses Phänomens lässt sich nichts Bestimmtes sagen. Die Tatsachen ergeben uns zweierlei: 1. dass bei höhern Temperaturen solche Volumenabnahme nicht beobachtet wurde, 2. dass grössere Äthylenkonzentrationen auch grössere Volumenabnahmen verursachen.

Vielleicht ist es möglich, diese Erscheinung auf folgende Weise zu erklären: Äthylen löst sich in Petroläther mit Volumenvergrösserung, und deshalb findet beim Verdünnen eine Volumenabnahme statt. Dieselbe erfolgt bei tiefern Temperaturen viel langsamer als bei höhern, so langsam, dass man die Volumenänderung nach der Mischung in den ersten Stadien des Versuchs beobachten kann.

Allerdings sind das alles nur Vermutungen, welche ich nicht weiter verfolgt habe, weil diese Erscheinung mit der Reaktion selbst zweifellos nichts zu tun hat und nur als eine eliminierbare Störung hervortrat.

Tabelle 11b.

v = 60 ccm

Brom b = 0·0406 Mol pro Liter
Äthylen a = 0·146 „ „ „
$a - b$ = 0·1054 „ „ „

$T = -98{\cdot}2°$.

t'	x	Ak_2	t'	x	Ak_2
10	4	0·00078	150	45	0·00070
20	7	0·00069	165	49	0·00070
30	11	0·00073	174	51	0·00070
40	15	0·00075	190	54	0·00069
50	19	0·00078	210	58	0·00068
60	21	0·00072	220	60	0·00069
70	24	0·00072	230	63	0·00070
80	28	0·00075	242	67	0·00072
90	30	0·00072	265	70	0·00070
100	33	0·00072	280	75	0·00073
120	37	0·00069	∞	165	
130	39	0·00068			

Mittel 0·00072

$Ak_2 = 0{\cdot}00072$ $k_2 = 0{\cdot}0157$

Versuch 12.

v = 60 ccm

Brom b = 0·0284 Mol pro Liter
Äthylen a = 0·216 „ „ „
$a - b$ = 0·1876 „ „ „

$T = -97{\cdot}9°$.

Tabelle 12a.

t'	x'	c	x korr.	t'	x'	c	x korr.
1	19	− 3	16	45	105	+ 15	120
2	37	− 1	36	50	102	20	122
3	49	− 1	48	55	106	17	123
4	61	− 1	60	60	115	10	125
5	72	− 1	71	65	119	8	127
6	81	− 4	77	76	130	0	130
7	83	− 2	81	90	115	20	135
8	85	0	85	95	117	20	137
9	89	0	89	100	118	21	139
10	90	2	92	105	127	14	141
11	92	3	95	111	131	11	142
12	94	3	97	115	133	10	143
13	97	2	99	120	137	8	145
14	102	2	104	130	129	20	149
15	107	0	107	135	130	20	150
20	108	0	108	145	134	19	153
25	108	2	110	150	135	20	155
30	117	− 4	113	170	158	2	160
35	125	− 10	115	200	163	7	170
40	107	+ 10	117				

Tabelle 12b.

t'	x	Ak_2	t'	x	Ak_2
5	2	0·00130	90	35	0·00154
10	5	0·00162	95	37	0·00155
15	7	0·00155	100	39	0·00158
20	8	0·00135	105	41	0·00160
25	10	0·00135	111	42	0·00156
30	13	0·00150	115	43	0·00156
35	15	0·00150	120	45	0·00159
40	17	0·00150	130	49	0·00164
45	20	0·00159	135	50	0·00162
50	22	0·00160	145	53	0·00164
55	23	0·00153	150	55	0·00167
60	25	0·00154	170	60	0·00168
65	27	0·00156	200	70	0·00183
76	30	0·00150	∞	116	

$Ak_2 = 0{\cdot}00155$ $k_2 = 0{\cdot}0190.$ Mittel 0·00155

Alle aus den Versuchen 8—12 erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 13.

$T°$	k
− 80·2	0·446
− 84·5	0·209
− 86·6	0·142
− 97·9	0·0190
− 98·2	0·0157

3. Berechnung des Temperaturkoeffizienten.

Die oben erhaltenen experimentellen Daten genügen, um Rechenschaft über den Temperaturkoeffizienten zu geben. Zur Berechnung desselben soll die Gleichung:

$$\log k = \alpha T + C$$

dienen, welche den allgemeinsten Charakter zu haben scheint[1]) (α, C-Konstanten, k-Geschwindigkeitskonstanten, T-Temperatur). Nach der Elimination der Integrationskonstanten C bekommt die Gleichung folgende, für die Rechnung bequeme Form:

$$\alpha = \frac{\log k_1 - \log k_2}{T_1 - T_2}.$$

α multipliziert mit 10 ergibt den Logarithmus des gewöhnlichen Temperaturkoeffizienten pro 10°. Wir können unsere k- und α-Werte in folgende Tabelle 14 ordnen:

Tabelle 14.

T^0	k	α
— 80·2	0·446	0·077
— 84·5	0·209	0·080
— 86·6	0·142	0·077
— 97·9	0·0190	0·082
— 98·2	0·0157	
		Mittel 0·079

Mit Hilfe dieser α-Werte lässt sich der Temperaturkoeffizient pro 10° der Reaktion, Äthylen + Brom:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = 6{\cdot}2$$

berechnen.

Berechnen wir die Geschwindigkeitskonstante für — 78° mit Hilfe unserer α, so bekommen wir den Wert:

$$k = 0{\cdot}66,$$

der fast genau zehnmal kleiner ist als der aus den bei — 78° ausgeführten Versuchen entnommene Wert:

$$k = 6{\cdot}6$$

(Kapitel III). Der Grund dieser merkwürdigen Tatsache muss in irgend einer Verschiedenheit der beiden Versuchsanordnungen liegen. Die beiden Versuchsreihen unterscheiden sich voneinander in zwei Punkten; 1. bei der zweiten Versuchsreihe wurde neuer Petroläther angewandt, 2. war das Äthylen nach der zweiten Darstellungsweise, nämlich aus arsenfreiem Zink und Äthylenbromid in alkoholischer Lösung hergestellt.

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 603 (1904).

Das erste kommt nicht in Betracht, weil man aus frühern Versuchen schliessen konnte, dass Petroläther, zu verschiedener Zeit präpariert, aber von demselben Siedepunkt + 40°, keine katalytische Wirkung ausübt (Kapitel III), so bleibt nur das zweite übrig. Man kann sich die Sache erklären, wenn man annimmt, dass Äthylen, nach der zweiten Methode hergestellt, frei von katalytisch wirkenden Verunreinigungen ist, aber bei der ersten Darstellungsweise des Äthylens aus Alkohol und Schwefelsäure irgendwelche Verunreinigungen mit Äthylen mitgerissen werden, die auf die Reaktion katalytisch wirken. Da die Versuche mit sehr grossem Verbrauch an fester Kohlensäure oder flüssiger Luft verbunden sind und daher die Ausgaben mit den zu erwartenden Resultaten im erheblichen Missverhältnis stehen, so habe ich diesen Fall nicht weiter verfolgt.

V. Kurze Zusammenfassung und Schluss.

1. Die Vorversuche ergaben, dass Äthylen und Brom in Petroläther gelöst und gemischt mit messbarer Geschwindigkeit, unter Abscheidung festen Äthylenbromids und unter Volumenabnahme bei der Temperatur — 78° miteinander reagieren. Die Volumenabnahme konnte zur Messung der Geschwindigkeit benutzt werden, und die intensive Farbenänderung des Broms bei der Reaktion macht dieselbe zu einem Vorlesungsversuch sehr geeignet.

2. Der zu der Untersuchung der Reaktion benutzte Thermostat besteht aus einem grossen versilberten Dewarschen Vakuumgefäss, in welchem die Kohlensäure-Alkoholmischung (Temperatur — 78°) mittels eines grossen eisernen Schraubenrührers in stetiger starker Bewegung erhalten wird, wodurch bei konstantem Manometerstand eine andauernde, mit sehr geringen Temperaturschwankungen ($\frac{1}{300}$° pro 1—2 Stunden) begleitete Temperaturkonstanz erreicht werden kann.

3. Das Reaktionsgefäss ist so konstruiert, dass die Lösung beider reagierender Stoffe voneinander getrennt sind. Am Anfang des Versuchs werden sie zusammen gebracht und mittels besonderer elektromagnetischer Rührvorrichtung im Innern des Gefässes gemischt. Die in bestimmten Zeitintervallen abgelesenen Volumenabnahmen geben den Verlauf der Reaktion.

4. Um die Volumenänderungen in der Kapillare des Reaktionsgefässes, die infolge der unvermeidlichen Temperaturschwankungen hervorgerufen werden, zu eliminieren, war ein sogenanntes Korrektionsgefäss mit demselben Volumen, wie bei dem Reaktionsgefässe konstruiert.

Dieses Korrektionsgefäss erlaubte, jede Temperaturschwankung, resp. Volumenänderung mit einer Genauigkeit von $^1/_{10}$ mm zu korrigieren.

5. Die Erzielung beliebig tiefer konstanter Temperaturen geschah so, dass man mittels flüssiger Luft den Thermostat anfangs bis zur gewünschten Temperatur abkühlt und dann durch regulierbares Zutropfen der flüssigen Luft die Wärmezuflüsse von aussen kompensiert.

6. Die Reaktion zwischen Äthylen und Brom auf die oben beschriebene Weise bei -78^0 untersucht, erweist sich als ein Vorgang zweiter Ordnung. Die im Temperaturintervalle von -80 bis -100^0 ausgeführten Versuche ergeben für den Temperaturkoeffizienten dieser Reaktion den enorm grossen Wert 6·2. Bei der Untersuchung derselben ist auch ein Fall der Katalyse beobachtet, doch nicht verfolgt worden.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1904 bis März 1905 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. Ostwald, meinen tiefsten Dank für die vielen Anregungen, die ich während meiner Studienzeit in Leipzig durch ihn empfangen habe, und für das mir gegenüber stets bezeugte Wohlwollen auszusprechen. Herrn Subdirektor Professor Dr. R. Luther sage ich für das immer freundliche Entgegenkommen meinen herzlichen Dank. Ganz besonders aber drängt es mich, Herrn Professor Dr. M. Bodenstein an dieser Stelle meinen wärmsten Dank für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die bereitwillige Unterstützung, die er mir jederzeit hat zu teil werden lassen, auszusprechen. Endlich spreche ich meinem Kameraden, kand. chem. W. Dietz, für seine immer bereitwillige Hilfe beim Experimentieren den herzlichsten Dank aus.

Leipzig, Physik.-chem. Institut, 1. August 1905.

Ableitung einiger bekannten Formeln aus einer allgemeinen Zustandsgleichung.

Von

G. van Iterson, jun.

Mit Hilfe der Dimensionslehre bewies Meslin[1]) im Jahre 1893, dass, falls für eine Reihe Stoffe die Zustandsgleichung, welche die kritischen Zustände in sich schliesst, folgende allgemeine Form besitzt:

$$F(p, v, T, a, b, c) = 0, \tag{1}$$

wobei F eine von der Art des Stoffes unabhängige Funktion vorstellt, während a, b und c für die Stoffe kennzeichnende, gegenseitig unabhängige Konstanten sind, es möglich sein muss, daraus eine Gleichung folgender Art abzuleiten:

$$\psi(\pi, \varphi, \vartheta) = 0, \tag{2}$$

worin π wieder eine von der Art des Stoffes unabhängige Funktion vorstellt, während $\pi = \frac{p}{\pi_0}$, $\varphi = \frac{v}{\varphi_0}$ und $\vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}$ „reduzierten Druck", „reduziertes Volumen" und „reduzierte Temperatur" vorstellen (π_0, φ_0, ϑ_0 die kritischen Grössen).

Ebenso lässt sich nachweisen, dass, wenn die Zustandsgleichung die allgemeine Form hat:

$$F(p, v, T, a, b, c, d, \ldots.) = 0, \tag{3}$$

daraus eine „reduzierte" Zustandsgleichung von der Form:

$$\psi(\pi, \varphi, \vartheta, d, \ldots.) = 0 \tag{4}$$

abgeleitet werden kann, eine Gleichung, die also noch Konstanten enthält, die von der Art des Stoffes abhängen.

Umgekehrt werden, falls eine Reihe Stoffe einer „reduzierten" Zustandsgleichung von der Form (2) entspricht, diese Stoffe auch einer Zustandsgleichung von der Form (1) entsprechen, während, wenn die reduzierte Zustandsgleichung abhängig ist von der Art des Stoffes, die Zustandsgleichung für diese Art Stoffe auch mehr als drei gegenseitig unabhängige Konstanten enthalten muss[2]).

---

[1]) Compt. rend. **116**, 135 (1893).

[2]) Wohl konnte Clausius eine sogenannte reduzierte Gleichung aus seiner Zustandsgleichung (mit vier unabhängigen Konstanten) ableiten, dafür darf aber das

Um zu prüfen, inwiefern eine Reihe Stoffe eine reduzierte Gleichung von der Form (2) oder (4) erfüllt, kann man die interessanten Methoden von Amagat[1]) und von Raveau[2]) anwenden, wodurch nachgewiesen wurde, dass die von ihnen untersuchten Stoffe (Äthylen, Kohlensäure, Äther und Luft) einer reduzierten Zustandsgleichung (2) entsprachen. Dass dies jedoch nicht die reduzierte Gleichung ist, die aus der ursprünglichen Formel von van der Waals hergeleitet werden kann, ist durch Riecke[3]) und Raveau (loc. cit.). nachgewiesen worden.

Wir werden nun in Anlehnung an das oben Gesagte einige Formeln ableiten, ausschliesslich in der Voraussetzung, dass die Stoffe einer Zustandsgleichung mit drei gegenseitig unabhängigen Konstanten genügen, ohne hinsichtlich der Art der Funktion eine weitere Annahme zu machen.

Ist die Zustandsgleichung, welche die kritischen Zustände in sich schliesst:

$$F(p, v, T, a, b, c) = 0, \tag{1}$$

so muss diese Gleichung bei grossen Werten für v und T und bei kleinen für p jedenfalls übergehen in die Gleichung von Boyle-Gay-Lussac, die wir in folgender Form darstellen können:

$$pv = \frac{R}{m} T,$$

in der R die absolute Gaskonstante und m das Molekulargewicht vorstellt. Diese letzte Gleichung kann man nun auch in dieser Form schreiben:

$$\pi\pi_0\varphi\varphi_0 = \frac{R}{m}\vartheta\vartheta_0,$$

oder:

$$\frac{\pi\varphi}{\vartheta} - \frac{R}{m}\frac{\vartheta_0}{\pi_0\varphi_0} = 0. \tag{5}$$

Hierin enthält das erste Glied ausschliesslich die reduzierten Grössen und das zweite Glied ausschliesslich Grössen, welche von der Art des Stoffes abhängen, und ausserdem eine absolute Konstante R.

Hieraus kann man nun schliessen, dass die aus (1) abzuleitende Formel:

$$\psi(\pi, \varphi, \vartheta) = 0 \tag{2}$$

für bestimmte Werte von π, φ und ϑ übergehen muss in die Formel (5). Erwägt man jedoch, dass diese Gleichung (2) keine Grössen

reduzierte Volumen nicht ausgedrückt werden in Bruchteilen des kritischen Volumens, so dass seine reduzierte Gleichung etwas anderes bedeutet, als wir hier oben darunter verstanden haben.

[1]) Compt. rend. **123,** (1896).

[2]) Journ. de Phys. (3) **6,** 432 (1897).

[3]) Göttinger Nachrichten **1894**.

enthält, die von der Art des Stoffes abhängen, während die Formel (5) wohl solche besitzt, so ist es deutlich, dass (2) nur dann in (5) übergehen kann, wenn:

$$\frac{R}{m}\,\frac{\vartheta_0}{\pi_0\varphi_0} = C \tag{6}$$

ist, wobei C eine Konstante vorstellt, die von der Art des Stoffes unabhängig ist.

Auf dieselbe Weise kann man den Nachweis führen, dass, wenn die Zustandsgleichung die Form besitzt:

$$F(p, v, T, a, b, c, d \ldots.) = 0,$$

in der Formel:

$$\frac{R}{m}\,\frac{\vartheta_0}{\pi_0\varphi_0} = C',$$

C' eine Grösse vorstellt, die im allgemeinen wohl von der Art des Stoffes abhängig ist, wenngleich sich dies nicht a priori beweisen lässt.

Wie bekannt, folgt aus der ursprünglichen Formel von van der Waals, die wir folgendermassen schreiben können:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{m}T,$$

in der R und m dieselbe Bedeutung besitzen wie oben, die Beziehung:

$$\frac{R}{m}\,\frac{\vartheta_0}{\pi_0\varphi_0} = \frac{8}{3}, \tag{7}$$

eine Formel, die vollkommen mit der Gleichung (6) übereinstimmt, was auch zu erwarten war, da obenstehende Gleichung von van der Waals ein besonderer Fall von der allgemeinen Zustandsgleichung mit drei gegenseitig unabhängigen Konstanten[1]) ist.

Nun hat Young[2]) auf empirischem Wege nachgewiesen, dass die meisten Stoffe zwar nicht der Formel (7) von van der Waals entsprechen, aber dass sie davon eine ziemlich konstante Abweichung zeigen, und zwar fand er das Glied $\frac{R}{m}\,\frac{\vartheta_0}{\pi_0\varphi_0}$ nicht gleich $^8/_3 = 2{\cdot}67$, sondern ungefähr $= 3{\cdot}75$. Für eine andere Reihe Stoffe fand er die Abweichung von der Formel (7) sehr unregelmässig, und eben für diese Stoffe nimmt man aus verschiedenen Gründen eine Polymerisierung der Moleküle an bei Temperaturen, die sich den kritischen nähern.

[1]) Hierbei muss bemerkt werden, dass van der Waals bei der Aufstellung obenstehender Formel schon darauf hingewiesen hat, dass b keine Konstante war, sondern nur für die Berechnung als solche angenommen wurde.

[2]) Chem. News **78**, 200. Man vgl. auch: van't Hoff, Vorlesungen III, S. 12 und Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl.) S. 232.

Hieraus ersieht man, dass die erstgenannte Reihe Stoffe wirklich ziemlich gut der Formel (6) entspricht, und für diese müsste nun nach dem Vorhergehenden wahrscheinlich eine Zustandsgleichung mit drei gegenseitig unabhängigen Konstanten aufgestellt werden können. Die zweite Reihe Stoffe dürfte wahrscheinlich eine Zustandsgleichung mit mehr als drei Konstanten erfordern, unter denen Grössen sind, welche auf die Polymerisierung Bezug haben.

Betrachten wir jetzt die Stoffe in den Zuständen, in denen gesättigte Dämpfe und Kondensationen derselben auftreten, so dass die Stoffe nicht mehr homogen bleiben und nicht mehr der Zustandsgleichung (1) entsprechen.

Die theoretische Isotherme, die dargestellt wird durch die Formel:

$$F(p, v, T, a, b, c) = 0,$$

wird immer einen kontinuierlichen Verlauf haben; die wirkliche Isotherme dagegen wird in diesen Zuständen einen horizontalen Teil zeigen, welcher dem Zustande „gesättigter Dampf und Flüssigkeit" entspricht. Von diesem horizontalen Teil wiesen Maxwell und nach ihm Clausius nach, dass die Höhe über der Abszissenachse als der Mittelwert der Ordinaten der Punkte der theoretischen Isotherme betrachtet werden kann.

Stellen wir nun den Druck des gesättigten Dampfes durch p_{vd} dar, das spezifische Volumen der Flüssigkeit durch v_v und des Dampfes durch v_d, so ist nach diesem sogenannten Kriterium von Maxwell:

$$p_{vd}(v_v - v_d) = \int_{v_v}^{v_d} p\,dv.$$

Teilen wir nun beide Seiten durch das konstante Produkt $\pi_0 \varphi_0$, so ergibt sich:

$$\pi_{vd}(\varphi_v - \varphi_d) = \int_{\varphi_v}^{\varphi_d} \pi\,d\varphi.$$

Nehmen wir nun wieder die Voraussetzung an, dass die Zustandsgleichung der Stoffe drei Konstanten enthält, und der Stoff also auch der einfachen reduzierten Zustandsgleichung entspricht, so wird:

$$\pi = f(\varphi, \vartheta)$$

und:

$$\pi_{vd}(\varphi_v - \varphi_d) = \psi_1(\varphi_v, \varphi_d, \vartheta),$$

wobei ψ_1 eine Funktion vorstellt, die unabhängig von der Art des Stoffes ist, da ja f davon unabhängig ist, und die Integrale die reduzierte Isotherme entlang geführt wird, die in diesem Falle auch unabhängig davon sein muss.

Man kann die letzte Formel auch folgendermassen schreiben:

$$\chi(\pi_{vd}, \vartheta, \varphi_v, \varphi_d) = 0,$$

in der χ gleichfalls von der Art des Stoffes unabhängig ist.

Da nun ausserdem noch folgende Gleichungen gelten:

$$\psi(\pi_{vd}, \varphi_v, \vartheta) = 0$$
$$\psi(\pi_{vd}, \varphi_d, \vartheta) = 0,$$

so findet man durch Elimination:

$$\left.\begin{aligned} \pi_{vd} &= f_1(\vartheta) \\ \varphi_v &= f_2(\vartheta) \\ \varphi_d &= f_3(\vartheta); \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

in diesen Gleichungen sind f_1, f_2 und f_3 von der Art des Stoffes unabhängig.

Diese Ableitung stimmt mit der überein, welche van der Waals[1]) für dieselben Formeln gab, jedoch brauchte er für seinen Beweis seine Zustandsgleichung, während hier bewiesen wird, dass sie allgemein gültig ist, wenn die Zustandsgleichung drei unabhängige Konstanten besitzt. Sind in ihr mehrere unabhängige Konstanten, dann werden die Funktionen f_1, f_2 und f_3 im allgemeinen wohl von der Art des Stoffes abhängen.

Durch Young[2]) sind diese letzten Formeln auf ihre Richtigkeit hin untersucht und für obengenannte erste Reihe von Stoffen ziemlich gut mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung gefunden worden, während er für die zweite Reihe eine sehr unregelmässige Abweichung konstatierte.

Die Formel von Clausius-Clapeyron lässt sich in folgender Form schreiben:

$$u = A(v_d - v_v)T\frac{dp}{dT},$$

oder:
$$u = A\varphi_0\pi_0(\varphi_d - \varphi_v)\vartheta\frac{d\pi_{vd}}{d\vartheta},$$

oder:
$$\frac{u}{\pi_0\varphi_0} = A(\varphi_d - \varphi_v)\vartheta\frac{d\pi_{vd}}{d\vartheta}.$$

Aus der Gleichung (8) folgt dann:

$$\frac{u}{\pi_0\varphi_0} = f(\vartheta),$$

wobei f von der Art des Stoffes unabhängig sein muss. Nun war jedoch nach (6):

$$C\pi_0\varphi_0 = \frac{R}{m}\vartheta_0,$$

---

[1]) Die Kontinuität (2. Aufl.) S. 136.

[2]) Phil. Mag. **33**, 153 (1892).

also wird:

$$\frac{mu}{\vartheta_0} = \varphi(\vartheta),$$

in der φ gleichfalls von der Art des Stoffes unabhängig ist.

Hieraus ergibt sich, dass bei gleichen übereinstimmenden Temperaturen für verschiedene Stoffe, welche ein und derselben Zustandsgleichung mit drei Konstanten entsprechen,

$$\frac{mu}{\vartheta_0} = \text{konstant} \tag{9}$$

ist, also eine Formel entsteht, die durch van der Waals[1]) mit Hilfe seiner speziellen Zustandsgleichung abgeleitet wurde.

Beachtet man hierbei nun noch folgendes: der kritische Druck beträgt durchgehends verschiedene Atmosphären und ist also gross im Vergleich zu dem Drucke von einer Atmosphäre, während ausserdem der kritische Druck von verschiedenen Stoffen keinen sehr grossen Unterschied zeigt. Hieraus folgt dann, dass für verschiedene Stoffe der reduzierte Druck von einer Atmosphäre annähernd als ein und derselbe „übereinstimmende" Druck betrachtet werden kann. Wendet man dann die Formel: $\pi_{rd} = f_1(\vartheta_{Sp})$
auf den Siedepunkt bei einer Atmosphäre Druck an, so darf man darin also π_{rd} annähernd als eine Konstante betrachten und also auch ϑ_{Sp}.

Hieraus ergibt sich dann, dass die Siedepunkte verschiedener Stoffe bei einer Atmosphäre Druck annähernd gleiche übereinstimmende Temperaturen sind, so dass: $T_{Sp} = \alpha\vartheta_0$,
worin α konstant ist. Diese Gleichung wurde von Guldberg auf empirischem Wege gefunden und stellte sich als nur annähernd richtig heraus, was aus der hier gegebenen Ableitung auch zu erwarten war.

Nehmen wir diese Regel von Guldberg als richtig an, so wird aus der Gleichung (9):

$$\frac{mu}{T_{Sp}} = \text{konstant}, \tag{10}$$

ein Ausdruck, der auf empirischem Wege durch Trouton und durch Despretz abgeleitet worden ist.

Während wir oben ausser der allgemeinen Zustandsgleichung keine besondern Voraussetzungen machten, werden wir nun noch hierzu eine empirische Regel fügen: die Regel von der geraden Teillinie von Mathias und Cailletet. Wie bekannt, kann diese Beziehung mathe-

[1]) Loc. cit. S. 148.

matisch folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{v_v}+\frac{1}{v_d}=a+bT; \tag{11}$$

hierbei sind a und b zwei Grössen, die von der Art des Stoffes abhängig sind. Man kann diese Formel auch schreiben:

$$\frac{1}{\varphi_v}+\frac{1}{\varphi_d}=\frac{\varphi_0}{\vartheta_0}(a+b\vartheta),$$

oder:

$$\frac{1}{\varphi_v}+\frac{1}{\varphi_d}=r+s\vartheta, \tag{12}$$

und nach (8): $$r+s\vartheta=f(\vartheta),$$

wo f eine Funktion vorstellt, die von der Art des Stoffes unabhängig ist, was jedoch allein möglich ist, wenn r und s absolute Konstanten[1]) sind.

Zwischen r und s besteht eine einfache Beziehung, da ja, wenn $\vartheta=1$ und $\pi=1$ ist, auch $\varphi_d=\varphi_v=1$ wird, und (12) übergeht in:

$$2=r+s,$$

so dass man (12) auch folgendermassen schreiben kann:

$$\frac{1}{\varphi_v}+\frac{1}{\varphi_d}=2+s(\vartheta-1). \tag{13}$$

Wendet man die Formel (12) auf den absoluten Nullpunkt an, so wird:

$$\frac{1}{\varphi_{v_a}}+\frac{1}{\varphi_{v_d}}=r,$$

oder da man $\frac{1}{\varphi_{v_a}}$ sicher unberücksichtigt lassen kann:

$$v_{v_a}=r\varphi_0,$$

eine Beziehung, die durch Guldberg wieder auf empirischem Wege abgeleitet wurde, und zwar berechnete er v_{v_a} durch Extrapolation.

Nimmt man nun das spezifische Volumen beim absoluten Nullpunkt: v_{v_a} als Mass für das wirkliche Volumen der Moleküle an, dann ist es klar, dass bei dem absoluten Nullpunkt additive Eigenschaften bestehen müssen, und nach dem Vorausgehenden muss dies dann auch der Fall sein für die kritischen Volumina und für die Volumina beim Siedepunkt unter einer Atmosphäre, sowie für die kritischen Koeffizienten $\left(\frac{\vartheta_0}{\pi_0}\right)$.

[1]) Man vergl. van't Hoff, Vorlesungen III.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass auch eine von Berthelot abgeleitete Formel unmittelbar aus dem Vorhergehenden folgt. Denn unterhalb der kritischen Temperatur darf man die Gleichung (13) folgendermassen schreiben:

$$\frac{\varphi_0}{v_d} = 2 + s\left(\frac{T}{\vartheta_0} - 1\right), \tag{14}$$

und eliminiert man nun aus Gleichung (14) und der Beziehung:

$$\frac{R}{m}\,\frac{\vartheta_0}{\pi_0 \varphi_0} = C$$

die Grösse φ_0, so findet man die Formel von Berthelot:

$$m = \frac{R\vartheta_0^2}{v_s\{2\vartheta_0 + s(T - \vartheta_0)\}C}.$$

Delft (Holland).

Die Gleichgewichte $6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$ und $6H^{\cdot} + 5Br' + BrO_3' \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$, chemisch und elektromotorisch bestimmt.

Von

Viktor Sammet.

(Mit einer Figur im Text.)

Die vorliegende Arbeit, die auf Anregung und unter der Leitung von Prof. Luther ausgeführt worden ist, nahm ihren Ausgang von folgender Überlegung. Die Untersuchungen von Noyes und Wason[1]), Judson und Walker[2]), Bray[3]), Schilow[4]), Schaer[5]), Schönbein, Schlundt[6]) u. a. machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Halogensauerstoffsäuren HXO_3 stufenweise (wahrscheinlich über HXO_2 und HXO) reduziert werden. Nur durch derartige sehr rasche Folgereaktionen lässt sich die anomal niedrige Ordnung der Reaktion erklären. In der Nähe des Gleichgewichts muss aber die Ordnung normal werden, resp. unzweifelhafte Fingerzeige für den Chemismus der Reaktion geben[7]), während alle Ordnungsbestimmungen weit ab vom Gleichgewicht vieldeutig sind. Es sollte mithin die Kinetik der Reaktion $HXO_3 + 5HX = 3X_2 + 3H_2O$ in der Nähe des Gleichgewichts, und zwar von beiden Seiten studiert werden, was insbesondere wegen der zu erwartenden hohen Ordnung von Interesse wäre. Diese Aufgabe sollte zunächst an Jodsäure in Angriff genommen werden, da bei dieser die Geschwindigkeit gross ist, so dass sie auch in der Nähe des Gleichgewichts noch messbar ist. Zunächst ist eine Kenntnis des Gleichgewichts erforder-

[1]) Diese Zeitschr. **22,** 210 (1897).
[2]) Journ. Chem. Soc. 1898. 410.
[3]) Journ. Phys. Chem. **7,** 92 (1903).
[4]) Diese Zeitschr. **46,** 777 (1904).
[5]) Schaer, Lieb. Ann. **323,** 32 (1901).
[6]) Diese Zeitschr. (Ref.) **17,** 382 (1895); **18,** 674 (1895); **20,** 625 (1896).
[7]) Roebuck, Journ. Phys. Chem. **6,** 365 (1902).

lich. Dieses liegt zwar für gewöhnlich ausserhalb der Grenzen analytischer Bestimmbarkeit; es ist aber durch einen Kunstgriff möglich, das Gleichgewicht auf chemischem Wege zu bestimmen. Die Untersuchung des Gleichgewichts nahm so viel Zeit in Anspruch, dass die Untersuchung der Kinetik auf später verschoben werden musste.

Nach der Gleichung:

$$6H^{\cdot} + XO_3' + 5X' \rightleftarrows 3X_2 + 3H_2O$$

wird das Gleichgewicht nach der Guldberg und Waageschen Formel durch folgende Beziehung gegeben[1]):

$$K = \frac{(H^{\cdot})^6 . (XO_3') . (X')^5}{(X_2)^3} .$$

Es fragt sich nun, ob es möglich sei, die Konzentration der reagierenden Stoffe so zu wählen und zu regulieren, dass das Gleichgewicht innerhalb eines messbaren Gebietes sich herstellen lassen wird.

Das obige Gleichgewicht liegt in sauren Lösungen bei analytisch nicht nachweisbaren Konzentrationen von Jodat, resp. Jodion, d. h. praktisch vollständig auf der rechten Seite der obigen Gleichung. In alkalischen Lösungen dagegen liegt es praktisch vollständig auf der linken Seite der Gleichung, also bei Halogenkonzentrationen, die unterhalb der analytischen Bestimmbarkeit liegen.

Da $H^{\cdot}$- und X'-Ion der Formel nach den grössten Einfluss ausüben, bietet sich von selbst der Weg an, die Konzentration eines der beiden möglichst klein zu wählen und dabei zu sorgen, dass sie immer messbar bleibt, und dass der Stoff nicht etwa während der Reaktion aufgebraucht wird. Dieses kann auf verschiedene Weise gemacht werden, entweder indem man die Halogenionen durch Gegenwart von $Ag^{\cdot}$-Ion, $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion oder $Hg^{\cdot}$-Ion oder durch Bildung von Komplexen wie bei Kadmium wegfängt, oder die Konzentration des Wasserstoffions durch das Salz einer schwachen Säure möglichst herabdrückt.

Schüttelt man zum Beispiel J_2 oder Br_2 mit $AgNO_3$, so fallen AgJ, $AgJO_3$ oder $AgBr$, $AgBrO_3$ aus, und die Lösung wird sauer. In diesem Fall ist aber die Halogenionkonzentration so klein gehalten, dass das Gleichgewicht nicht innerhalb messbarer Grenzen liegt, d. h. die Wasserstoffionkonzentrationen, die nötig sind, um das Gleichgewicht herzustellen, sind nicht erreichbar. Bei Jodsäure hat es sich gezeigt, dass durch Zusatz von Jodation die Jodionkonzentration genügend er-

[1]) Die Ausdrücke $(H^{\cdot})$ usw. bedeuten die Konzentration von freiem $H^{\cdot}$-Ion usw. in Molen pro Liter. In dieser Konzentration sind auch die Löslichkeiten ausgedrückt.

höht werden kann, um das Gleichgewicht messbar zu machen. Da AgJ und $AgJO_3$ als feste Bodenkörper vorhanden sind, ist es leicht ersichtlich, dass in diesem Fall das Konzentrationsverhältnis von JO_3'-Ion zu J'-Ion konstant ist. Wird nun $AgJO_3$ mit J_2 geschüttelt, so geht die Reaktion:

$$6H^{\cdot} + 5J' + JO_3' \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$$

von rechts nach links, und es bildet sich AgJ und Jodsäure, schüttelt man anderseits AgJ mit einer Jodsäurelösung, so geht die Reaktion von links nach rechts unter Bildung von $AgJO_3$ und J_2. Das Gleichgewicht liegt jetzt in einem Gebiete, wo es durch Änderung der Konzentration in beiderlei Richtung verschoben werden kann, und wo alle Konzentrationen bestimmbar sind. Mit Merkurosalzen liegt die Sache genau so wie bei Silbersalzen. Jod mit Bleinitrat geschüttelt, zeigt aber keine Reaktion, die Löslichkeit des Bleijodids mithin auch die Jodionkonzentration ist schon so gross, dass die zugehörige Wasserstoffionkonzentration beim Gleichgewicht zu klein ist, um nachgewiesen zu werden. Wird umgekehrt Bleijodid mit einer Jodsäurelösung behandelt, so reagiert es, bis die Lösung mit Lackmus neutral reagiert.

Es bestand nun wegen der geringen Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, Hoffnung, die Jodsäure- und Bromsäuregleichgewichte chemisch zu bestimmen. Bei Bromsäure findet man, dass Brom quantitativ mit $AgNO_3$ reagiert[1]), deshalb, weil die Bromionkonzentration so klein ist, dass sie auch nicht durch Hinzufügen von Bromation genügend vergrössert werden kann, um das Gleichgewicht erreichbar zu machen. Bei Bleibromid ist wieder die Bromionkonzentration so gross, dass der Gleichgewichtszustand ganz auf der andern Seite liegt, wo die Wasserstoffionkonzentration verschwindend klein wird.

Bisher ist nur der Fall besprochen worden, bei dem die Jodionen abgefangen worden sind. Es liegt noch der Fall vor, dass die Wasserstoffionkonzentration klein gemacht werden kann. Dem Wasserstoffion kann nun eine kleine und konstante Konzentration erteilt werden, indem die Lösung mit einer schwachen Säure und einem ihrer Salze gesättigt wird. Es ist z. B. festgestellt worden, dass die Reaktion umkehrbar ist in gesättigten Lösungen von Kohlensäure + Natriumbicarbonat, Borsäure + Natriumborat, Mononatriumphosphat + Binatriumphosphat: alles Kombinationen, bei welchen die Wasserstoffionkonzentration sehr niedrig ist. In den Versuchen mit Borsäure + Natriumborat ist die Wasserstoffionkonzentration in einer gesättigten Lösung bei 25°

[1]) Br_2 mit $AgBrO_3$ ist als Darstellungsmethode für $HBrO_3$ in den Lehrbüchern angegeben.

mittels elektromotorischer Messungen zu $6{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ gefunden worden. Der Versuch, das Gleichgewicht bei dieser Wasserstoffionkonzentration zu bestimmen, ist, wie in dem Anhang gezeigt wird, nicht ohne weiteres durchführbar, denn es zeigen sich Anomalien, die auf die Entstehung von unterjodiger Säure zurückzuführen sind. Diese spielt hier eine grosse Rolle, wobei mehrere Gleichgewichte in Betracht kommen. Es liegt hier, wie es scheint, die Möglichkeit vor, das Gleichgewicht:

$$J_2 + H_2O = HJ + HJO$$

zu bestimmen.

Diese letzte Aufgabe ist nur vorläufig untersucht worden und wird in einem kurzen Anhang besprochen.

Plan.

Es ist nun das Jodsäuregleichgewicht nach der Gleichung:

$$6H^{\cdot} + JO_3^{\prime} + 3J^{\prime} = 3J_2 + 3H_2O$$

bei 25 und 60° ausführlich auf chemischem Wege untersucht und bestimmt worden. Das Jodsäure-, sowie das Bromsäuregleichgewicht ist auch auf elektrolytischem Wege bestimmt worden mittels elektromotorischer Messungen. Dabei wurden zugleich die normalen elektrolytischen Potentiale der verschiedenen Jod- und Bromelektroden durch Anwendung der Nernst-Petersschen Formel bestimmt, die für diese Fälle ausführlich geprüft worden ist. Näheres darüber findet sich in der Einleitung zu den elektromotorischen Messungen. Zum Zwecke der Berechnung von Dissociationsgraden und Dissociationsbeeinflussungen sind hier auch verschiedene Hilfsbestimmungen von Löslichkeiten und Leitfähigkeiten nötig gewesen, die zunächst gegeben werden sollen.

Hilfsbestimmungen.

Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeiten von AgJ, $AgJO_3$ und J_2 wurden bei 25 und 60° bestimmt.

Die Löslichkeiten des AgJ und $AgJO_3$ wurden mittels Potentialmessungen festgestellt, wobei die Lösungen, in denen die Messungen ausgeführt wurden, direkt in dem Elektrodengefäss zur Sättigung gebracht wurden.

Die Löslichkeit des AgJ des bei 25° ist von Goodwin[1]), Kohlrausch[2]), Thiel[3]) u. a. mittels Potential- und Leitfähigkeitsmessungen

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 646 (1894).

[2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin, 1901, 1018—1023; Diese Zeitschr. (Ref.) **43**, 510 (1903).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 57 (1900) fand bei 25° $1{\cdot}05 \cdot 10^{-8}$.

bestimmt worden. Goodwin fand $0{\cdot}97.10^{-8}$ bei 25° mittels Potentialbestimmungen, Kohlrausch $1{\cdot}5.10^{-8}$ bei 20° mittels Leitfähigkeit. Der Wert von Goodwin ist hier als der zuverlässigste angenommen worden, denn AgJ ist so wenig löslich, dass seine Leitfähigkeit nicht viel grösser ist als die des reinen Wassers selbst, so dass Spuren von Verunreinigungen die Leitfähigkeit erhöhen und einen zu grossen Wert für die Löslichkeit ergeben können.

Die Löslichkeit des AgJ bei 60° wurde in molarer und $^1/_{10}$-molarer Jodkaliumlösung bestimmt mittels der Kette:

$$Ag = {}^1/_{10}\text{-mol. } AgNO_3 \,.\, {}^1/_{10}\text{-mol. } KNO_3 \,.\, {}^1/_{10}\text{-mol. } KJ \,.\, {}^1/_{x}\text{-mol. } KJ \,.\, AgJ \,.\, Ag,$$

wo $1/x$ die molare Konzentration des KJ bedeutet, in dem die Löslichkeit bestimmt wurde, und in Spalte 2 der folgenden Tabelle gegeben ist. In Spalte 1 ist das Potential der Kette verzeichnet, in Spalte 3 die Dissociation des Jodkaliums, in Spalte 4 das Löslichkeitsprodukt $(Ag').(J') = S^2_{AgJ}$ in reinem Wasser und in Spalte 5 die Löslichkeit des AgJ in reinem Wasser in Molen pro Liter[1]).

Tabelle 1.

Löslichkeit des AgJ bei 60°.

ε	Konzentration des KJ	αKJ	$S^2_{AgJ}.10^{-14}$	$S_{AgJ}.10^{-7}$
0·845	1·0	0·766	0·946	0·97
0·844	1·0	0·766	0·982	0·99
0·842	1·0	0·766	1·05	1·03
0·772	0·1	0·847	1·34	1·16
0·772	0·1	0·847	1·34	1·16
0·773	0·1	0·847	1·29	1·14
			Mittelwert[2])	$1{\cdot}08.10^{-7}$
			m. a.	$\pm 0{\cdot}09$
			M. A.	$\pm 0{\cdot}04$

[1]) Die Volumina aller Lösungen, hier sowie durchweg in der vorliegenden Arbeit sind für die Temperatur korrigiert. Ein Liter bedeutet das Volumen 1000 g Wasser bei 4°.

[2]) m. a. bedeutet hier sowie später die mittlere Abweichung der einzelnen Beobachtungen und ist gleich $\sqrt{\frac{\varepsilon d^2}{n-1}}$, wo d die Abweichung jeder einzelnen Beobachtung vom Mittelwert bedeutet und n die Zahl der Beobachtungen. Wird dieser Wert noch mit der Quadratwurzel der Zahl der Beobachtungen dividiert, so erhält man den Fehler M. A., welcher als der mittlere Fehler des Mittelwerts angenommen werden kann.

Berechnet man nach der Formel $\frac{d \ln c^2}{dT} = \frac{-Q}{RT^2}$, wo Q die Lösungswärme des AgJ bedeutet, nach Thomsen 26600 kal., so findet man $1{\cdot}03.10^{-7}$ für die Löslichkeit des AgJ bei 60°, falls die Löslichkeit bei 25° gleich $0{\cdot}97.10^{-8}$ angenommen wird.

Tabelle 2.

Löslichkeit des $AgJO_3$ bei 60°.

Kette:

$^1/_{10}$-norm. $Ag\,.\,AgNO_3$ | $^1/_{10}$-norm. KNO_3 | $^1/_{10}$-norm. KJO_3 | $^1/_x$-norm. $KJO_3, AgJO_3, Ag$

ε	Mol KJO_3/Liter	αKJO_3	$S^2.10^{-6}$	$S.10^{-3}$
0·214	0·01	0·93	0·4294	0·655
0·213	0·01	0·93	0·4400	0·663
0·213	0·01	0·93	0·4400	0·663
0·279	0·1	0·85	0·4070	0·638
0·278	0·1	0·85	0·4219	0·650

Mittelwert $0{\cdot}654.10^{-3}$
m. a. = $\pm 0{\cdot}011$
M. A. = $\pm 0{\cdot}004$

Tabelle 3.

Löslichkeit des $AgJO_3$ bei 25°.

ε	Mol KJO_3/Liter	αKJO_3	$S_0^2.10^{-8}$	$S.10^{-4}$
0·303	0·1	0·766	4·60	2·15
0·297	0·1	0·766	5·70	2·39
0·305	0·1	0·766	4·36	2·09
0·304	0·1	0·766	4·42	2·10
0·249	0·01	0·925	4·49	2·12
0·250	0·01	0·925	4·34	2·09
0·248	0·01	0·925	4·72	2·17

Mittelwert $2{\cdot}16.10^{-4}$
m. a. = $\pm 0{\cdot}10$
M. A. = $\pm 0{\cdot}05$

Um bei 60° die Konzentration des Ag-Ions in der $^1/_{10}$-mol. $AgNO_3$-Lösung zu berechnen, sind für alle obigen Versuche die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit des $AgNO_3$ von Déguisne[1]) benutzt worden, auch für KJ und $KJO_3\,.\,AgNO_3$ ist in $^1/_{10}$-mol. Lösung bei 60° zu 81·5 % dissociiert.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 1898. S. 199.

Löslichkeit des Jods bei 60°.

Da Jod bei 60° einen ganz beträchtlichen Dampfdruck hat, so erfordert die Bestimmung seiner Löslichkeit gewisse Vorsichtsmassregeln. Die folgenden Versuche sind mittels einer waschflaschenähnlichen Einrichtung ausgeführt worden, die in der Figur gezeigt ist. *a* ist das Glasgefäss von etwa 250 ccm Inhalt mit den Röhren *b* und *c*. Durch *d* kann das feste Jod hineingebracht werden; dann wird das Ende *d* zugeschmolzen und das Gefäss durch *c* oder *b* zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt. Das Gefäss wird jetzt im Thermostaten bei 60° gehalten, bis Temperaturausgleich stattgefunden hat, dann werden *b* und *c* zugeschmolzen und das ganze Gefäss 4—8 Stunden geschüttelt. Darauf wird es einige Minuten lang aufrecht in den Thermostaten gestellt, um das Jod sich absetzen zu lassen, und nach fünf Minuten wird der obere Teil aus dem Wasser gehoben und *b* und *c* geöffnet. Ungefähr 5 ccm der Lösung werden dann durch Hineinblasen in das Rohr *c* entfernt, welches den Zweck hat, die Lösung, die in dem Rohr *b* war, und die vielleicht nicht gesättigt war, zu entfernen. Ein Glasrohr wird dann mit *b* verbunden und mit dem andern Ende unter 50 ccm einer 0·05182 äquivalenten Lösung $Na_2S_2O_3$ geleitet, die in einem 200 ccm Masskolben enthalten sind. Der Kolben wird auf 15° gehalten und die J_2-Lösung bis zur Marke hineingeblasen. Hierbei reagiert das Jod sofort mit dem Thiosulfat, und es kann kein Fehler durch Verdunsten vorkommen. Der Überschuss an $Na_2S_2O_3$ wird dann mit Jodlösung titriert. Der so erhaltene Wert ist nun etwa 1·6 % zu gross, da wir 150 ccm bei 15° titriert haben, die bei 60° das Volumen 152·4 ccm haben würden, d. h. die Menge Jod, die bestimmt worden ist, befindet sich in 152·4 ccm Lösung bei 60°. Dies ist in folgender Tabelle in Betracht gezogen. Spalte I enthält die ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (0·05182 äquivalent), die in dem 200 ccm-Masskolben waren; Spalte II die ccm Jodlösung bei 15°, die hinübergeblasen worden sind; Spalte III das korrigierte Volumen der Jodlösung; Spalte IV die ccm eingestellter Jodlösung (0·05105 äquivalent), die gebraucht worden sind, um den Überschuss von Thiosulfat zu titrieren; Spalte V die in IV gegebene Jodlösung in die äquivalente Menge ccm Thiosulfats umgerechnet; Spalte VI die ccm der Thiosulfatlösung, die gebraucht worden sind, um das Jod in der 152·4 ccm-Lösung bei 60° zu titrieren; Spalte VII die Konzentration des Jods in Molen pro Liter bei 60°.

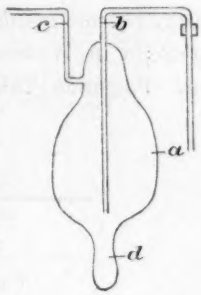


Tabelle 4.

Löslichkeit[1]) des Jods bei 60°.

I	II	III	IV	V	VI	VII
50	150	152·4	25·92	25·53	24·47	0·004160
50	150	152·4	25·86	25·48	24·42	0·004151
50	150	152·4	25·89	25·51	24·49	0·004164
50	150	152·4	25·91	25·52	24·48	0·004162

Mittelwert 0·004160
m. a. = ± 0·000006
M. A. = ± 0·000003

Die Löslichkeit des Jods bei 25° wurde genau so bestimmt wie bei 60°. Sie ist schon von Jakowkin[2]) und Noyes und Seidensticker[3]) mit genügender Übereinstimmung bestimmt und hier nur zur Kontrolle in Wasser und verdünnten sauren Lösungen wiederholt worden. Folgende Tabelle enthält die Löslichkeiten in Molen pro Liter.

Tabelle 5.

Löslichkeit des Jods bei 25°.

Lösung	Löslichkeit
Wasser	0·001340
Wasser	0·001343
Wasser	0·001339
$^1/_{10}$-molar H_2SO_4	0·001344
$^1/_{10}$-molar H_2SO_4	0·001340
$^1/_{10}$-molar HNO_3	0·001338
$^1/_{10}$-molar HNO_3	0·001344
$^1/_{10}$-molar HNO_3	0·001342

Mittelwert 0·001341
m. a. = ± 0·0000023
M. A. = ± 0·0000008

Tabelle 6.

Zusammenstellung der Löslichkeiten des Jods bei 25°.

Noyes und *Seidensticker*	*Jakowkin*	*Sammet*
0·001342	0·001337	0·001341

[1]) Es kann sein, dass wegen der Hydrolyse dieser Wert zu gross gefunden worden ist; dadurch wird die Lösungswärme des Jods, die später berechnet ist, etwas unsicher, ebenso der absolute Wert der Konstanten bei 60°.

[2]) Diese Zeitschr. **18**, 590 (1895).

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 357 (1898).

Leitfähigkeitsmessungen.

Zur Berechnung der Konzentrationen der verschiedenen Ionen war es nötig, die Leitfähigkeit[1]) von $NaJO_3$, HJO_3 und HNO_3 bei 25 und 60° zu messen.

Tabelle 7.

Leitfähigkeit von $NaJO_3$ bei 25°.

$\Lambda_\infty = 92{\cdot}7$.

V	Λ	V	Λ
2·11	55·6	2·09	55·5
3·14	59·9	3·16	60·2
4·21	63·1	4·18	63·2
6·28	67·0	6·32	67·2
8·38	69·8	8·36	70·0
12·58	72·6	12·64	72·7
16·75	74·2	16·72	74·0

Tabelle 8.

Leitfähigkeit von $NaJO_3$ bei 60°.

$\Lambda_\infty = 155$.

V	Λ
4·227	116·7
5·284	120·7
8·454	127·5
10·568	130·9
16·908	138·3

Tabelle 9.

Leitfähigkeit von Salpetersäure bei 60 und 25°.

25° $\Lambda_\infty = 423$.		60° $\Lambda_\infty = 637$.	
V	Λ	V	Λ
0·5025	239·4	1·02	417·4
1·005	300·6	1·528	461·3
1·506	326·0	2·04	485·0
2·009	338·4	3·056	511·8
3·012	356·5	4·08	521·2
4·018	366·6	6·112	548·0
6·024	378·0	8·16	555·5
8·036	383·2	12·224	572·1
12·048	390·8		
16·07	395·0		

Die Widerstandskapazität des Gefässes ist mittels $^1/_{10}$-norm. Chlorkaliumlösung bei 25° zu 4·567 bestimmt worden. Bei 60° beträgt die Änderung der Widerstandskapazität etwa 3 pro Mille und fällt deshalb

[1]) Alle Leitfähigkeiten sind in Ohms als Einheit ausgedrückt.

Tabelle 10.

Leitfähigkeit der Jodsäure bei 60°.

$\Lambda_\infty = 589$.

V	μ_v	α	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$
2·955	277·9	0·4719	0·142
3·936	303·4	0·5151	0·138
5·910	337·6	0·5732	0·130
7·872	360·7	0·6125	0·123
11·82	393·6	0·6684	0·114

Tabelle 11.

Leitfähigkeit der Bromsäure bei 25°.

$\Lambda_\infty = 405$.

V	μ_v	α
1·00	271	0·670
10·00	354	0·874
100·00	377	0·931

innerhalb des Versuchsfehlers. Die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden aus den Ionenbeweglichkeiten und deren Temperaturkoeffizienten nach Kohlrausch[1]) berechnet. Es muss aber betont werden, dass bei der Bestimmung dieser Temperaturkoeffizienten von Kohlrausch die Änderung des Volumens mit den Temperaturen nicht in Betracht gezogen worden ist; dies bringt einen kleinen Fehler mit sich, der aber hier vernachlässigt werden kann.

Tabelle 12.

Konzentration des Wasserstoffions in einer gesättigten Borsäurenatriumboratlösung bei 25°.

Kette: $H_2 \cdot \frac{H_3BO_3,\ Na_2B_4O_7}{\text{gesättigt}} \cdot \frac{KCl}{\text{gesättigt}} \cdot \frac{KCl}{1{\cdot}04} \cdot {}^1/_1 HCl \cdot H_2$.

ε gemessen	ε Berührungsfläche[2])	ε korrigiert	Konzentration des H-Ions
0·387	0·027	0·360	$6{\cdot}50 \cdot 10^{-7}$
0·385	0·027	0·358	$7{\cdot}01 \cdot 10^{-7}$
0·386	0·027	0·359	$6{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$
0·388	0·027	0·361	$6{\cdot}25 \cdot 10^{-7}$
0·386	0·027	0·359	$6{\cdot}75 \cdot 10^{-7}$
0·389	0·027	0·362	$6{\cdot}01 \cdot 10^{-7}$
			Mittelwert $6{\cdot}54 \cdot 10^{-7}$
			m. a. $\pm 0{\cdot}37$
			M. A. $\pm 0{\cdot}15$

[1]) Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **26,** 586 (1902).

[2]) Diese Korrektion wird später unter den Potentialmessungen eingehend besprochen.

Bestimmung des Gleichgewichts.

Wie in der Einleitung gesagt worden ist, lässt sich das Gleichgewicht am einfachsten mit Silbersalzen herstellen, und die Versuche kann man so ausführen, dass entweder festes AgJ mit einer Jodsäurelösung oder festes $AgJO_3$ und J_2 mit reinem Wasser geschüttelt werden. In beiden Fällen sind, sobald die Reaktion einigermassen in Gang gekommen ist, festes J_2, AgJ und $AgJO_3$ als Bodenkörper vorhanden; dieser Umstand bedingt, dass Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Jodsäurekonzentration bestehen kann[1]).

Das Gleichgewicht ist durch die Formel:

$$K = \frac{(H')^6 . (JO_3') . (J')^5}{(J_2)^3}$$

gegeben, die nun vereinfacht werden kann. Sind AgJ und $AgJO_3$ als Bodenkörper vorhanden, so ist die Lösung dauernd gesättigt, und es gelten die Beziehungen $(Ag') . (J') = S^2_{AgJ}$ und $(Ag') . (JO_3') = S^2_{AgJO_3}$, wo S^2_{AgJ} und $S^2_{AgJO_3}$ die Löslichkeitsprodukte sind. Da die Ag'-Konzentration in beiden Gleichungen gleich ist, so müssen die Jodion- und Jodationkonzentrationen in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen.

Die Formel kann dann in der Form:

$$K'' = \frac{(H')^6 . (JO_3')^6}{(J_2)^3}$$

geschrieben werden.

In den folgenden Tabellen ist die sechste Wurzel dieser Konstanten gegeben, da diese einen viel anschaulichern Wert zeigt als die absolute Konstante selbst. Ist nun Jod konstant gesättigt gehalten, und setzt man wie für eine Jodsäurelösung die Wasserstoffionkonzentration gleich der Jodationkonzentration, so wird die Formel $K_a (J_2)^3 = (H')^{12}$, und es kann nur eine bestimmte Wasserstoffionkonzentration geben, bei der Gleichgewicht bestehen kann, wenn Jodsäure mit festem J_2, AgJ und $AgJO_3$ geschüttelt und dafür gesorgt wird, dass die letzten drei Bestandteile immer in festem Zustande vorhanden sind.

Dass dieses auch der Fall ist, zeigen die folgenden Versuche, wo AgJ, $AgJO_3$ und J_2 mit Jodsäurelösungen von verschiedenen Konzentrationen geschüttelt worden sind. In manchen Fällen hat die Reaktion zwischen AgJ und Jodsäure unter Bildung von $AgJO_3$ und J_2 statt-

[1]) In diesem Fall ist die Jodionkonzentration unabhängig von der J_3'-Konzentration eindeutig durch die Jodationkonzentration geregelt, so dass die Trijodionkonzentration nicht berücksichtigt zu werden braucht.

gefunden, in andern die Reaktion zwischen $AgJO_3$ und J_2 unter Bildung von Jodsäure und AgJ; d. h. das Gleichgewicht ist von beiden Seiten erreicht worden.

Die Mischungen wurden in zugeschmolzenen Röhren von Resistenzglas in einem Thermostat bei 25° geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurden die Röhren geöffnet und 10 ccm Proben herausgenommen, mittels einer Pipette, die ein Filter von Asbest enthielt, und mit Kaliumjodid und Schwefelsäure zersetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat bestimmt. Die Wasserstoffionkonzentration wurde auch jedesmal unabhängig durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Vor der Titration mit Alkali wurde die Lösung erwärmt und das gelöste Jod unter Druckverminderung entfernt. Nachdem sich in einer Woche keine Änderung mehr gezeigt hatte, wurde angenommen, dass das Gleichgewicht erreicht worden sei. Die Röhren wurden fünf bis zehn Wochen lang geschüttelt. In den Fällen, in denen das Gleichgewicht von unten erreicht worden ist, zeigt sich die Jodsäurekonzentration ein klein wenig niedriger als in den andern Fällen. Die Gefahr, dass sich auch unterjodige Säure hier bilden könnte, ist bei solchen Wasserstoffionkonzentrationen vollständig ausgeschlossen, was auch dadurch bestätigt ist, dass die unabhängigen Bestimmungen der Wasserstoffionkonzentration und der Jodationkonzentration immer gleiche Werte gaben. Wäre unterjodige Säure vorhanden, so müssten JO_3' und H' verschieden gefunden werden. Hieraus folgt, dass die Konstante für das Gleichgewicht $(HJO).(J')(H'):(J_2)$ niedriger wie 10^{-10} liegen muss.

In Spalte 1 bedeutet O, dass das Gleichgewicht von oben, und U, dass es von unten erreicht worden ist; in Spalte 2 sind die ursprünglichen Konzentrationen der Jodsäure in Molen pro Liter gegeben; Spalte 3 zeigt die Konzentration, wie sie nach der Einstellung des Gleichgewichts durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ nach Zersetzung mit Jodkalium und Schwefelsäure erhalten wurde; Spalte 4 gibt die Jodsäurekonzentration beim Gleichgewicht mittels Titration des Wasserstoffions mit Natronlauge bestimmt; Spalte 5 gibt die Wasserstoffion- und die Jodationkonzentration in Molen pro Liter ausgedrückt, die Säure ist bei dieser Konzentration zu 0·645 dissociiert; in Spalte 6 sind die Werte der Konstanten:

$$K' = \sqrt[6]{\frac{(H')^6.(JO_3')^6}{(J_2)^5}}$$

gegeben.

Die Dissociation der Jodsäure ist aus der von Ostwald[1]) gemes-

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. 1898, 167.

Tabelle 13.

(H') = (JO_3'); (J_2) = gesättigt; (J') gleich konstant $2{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$.

1.	2. Ursprüngliche Konzentration	3. Schlusskonz. mittels $Na_2S_2O_3$	4. Schlusskonz. mittels $NaOH$	5. Konzentration $H' = JO_3'$	6. $K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·50	0·1696	0·1690	0·1093	0·299
O	0·25	0·1709	0·1706	0·1101	0·301
O	0·23	0·1697	0·1700	0·1094	0·299
O	0·20	0·1701	0·1698	0·1096	0·299
O	0·18	0·1692	0·1692	0·1090	0·298
U	0·16	0·1689	0·1690	0·1089	0·297
U	0·15	0·1684	0·1688	0·1085	0·296
U	0·14	0·1690	0·1685	0·1089	0·297
U	0·12	0·1675	0·1680	0·1080	0·295
U	0·05	0·1680	0·1683	0·1083	0·296

Mittelwert 0·2977
m. a. ± 0·0018
M. A. ± 0·0006

senen Leitfähigkeit berechnet worden. Die Löslichkeit des Jods[1]) wurde zu 0·001342-mol. angenommen. Um den Wert der absoluten Konstante zu ergeben, muss die Konstante $K = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$ zur sechsten Potenz erhöht und mit der fünften Potenz des Verhältnisses $\frac{(J')}{(JO_3')}$ multipliziert werden. Das Verhältnis $\frac{(J')}{(JO_3')}$ ist gleich dem Verhältnisse der Löslichkeitsprodukte, die $(0{\cdot}97 \cdot 10^{-8})^2$ und $(2{\cdot}16 \cdot 10^{-4})^2$ betragen und für das Verhältnis den Wert $\frac{(J')}{(JO_3')} = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-9}$ ergeben, woraus die Jodionkonzentration zu $2{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$ berechnet wird.

Die absolute Konstante ist also:

$$K = \frac{(H')^6 . (JO_3')^6}{(J_2)^3} = (K')^6 (2{\cdot}02)^5 . 10^{-45}$$

und berechnet sich aus dem obigen Mittelwert zu:

$$K_{25^0} = 0{\cdot}234 . 10^{-46}.$$

Bestimmung des Gleichgewichts mit veränderlichen Wasserstoffion-, Jodation- und Jodionkonzentrationen und konstantem Jodgehalte.

Obige Tabelle zeigt, dass das Gleichgewicht innerhalb eines messbaren Gebietes liegt, und es ist nun zu prüfen, ob die Guldberg-

[1]) Noyes und Seidensticker, Diese Zeitschr. **27**, 357 (1898); Jakowkin, Diese Zeitschr. **18**, 585 (1895); vergl. ferner S. 648.

Waagesche Formel anwendbar ist, um den Gleichgewichtszustand festzustellen. Zu diesem Zweck sind Versuche ausgeführt worden mit verschiedenen Konzentrationen von Wasserstoffion und Jodation, wobei die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration bestimmt wurde.

Die Versuche sind wie die vorhergehenden ausgeführt worden, nur dass jetzt die Mischung des festen Jods, Silberjodids und Silberjodats mit einer Mischung von Jodsäure und Salpetersäure oder Jodsäure und Natriumjodat geschüttelt worden ist, wobei die Säure- und Jodatkonzentrationen beliebig geändert werden können. Es ist auch hier dafür gesorgt worden, dass Jod, Silberjodid und Silberjodat immer als Bodenkörper vorhanden waren. Von Zeit zu Zeit sind Proben herausgenommen worden, um festzustellen, ob das Gleichgewicht wirklich erreicht worden sei; die Zeit der Einstellung des Gleichgewichts dauerte sieben bis zehn Wochen. Die Säure ist in Portionen von 10—25 ccm mit Natronlauge titriert worden. Die Portion wurde vor der Titration erwärmt und kurze Zeit unter vermindertem Druck gehalten, um das Jod aus der Lösung zu entfernen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist so klein, dass während dieser Operation keine messbare Änderung stattfinden kann. Die Jodatkonzentration wurde entweder in derselben Portion oder in einer andern durch Zersetzen mit Jodkalium und Schwefelsäure und Titration des ausgeschiedenen Jods mittels Thiosulfatlösung bestimmt.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate bei 25° mit Mischungen von Jodsäure und Salpetersäure und Jodsäure mit Natriumjodat. In Spalte 1. bedeutet O und U, dass das Gleichgewicht entweder von oben oder von unten erreicht worden ist; Spalte 2. enthält die gesamte titrierbare Säure in Tabelle 14 und die gesamte Jodatkonzentration in Tabelle 15; Spalten 3. und 4. geben die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile; Spalten 5. bis 8. die Dissociationen der Säuren und des $NaJO_3$ allein und bei Gegenwart des überschüssigen Ions in der Mischung bei dem Gleichgewicht; Spalten 9. und 10. die Konzentrationen des Wasserstoffions und des Jodations bei dem Gleichgewicht; Spalte 11. enthält die Jodionkonzentration und Spalte 12. die Konstante $K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$. Alle Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 14.

Um die absolute Konstante zu berechnen, muss nun wieder die sechste Potenz des Wertes $K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$ mit der fünften Potenz des Verhältnisses $\frac{(J')}{(JO_3')}$ multipliziert werden, wobei aus Tabelle 14 der Wert:

Tabelle 14.

Variabel sind $(H^{\cdot})$, $(JO_3^{\prime})$ und $(J^{\prime})$, wobei $(H^{\cdot}) > (JO_3^{\prime})$ ist; (J_2) gesättigt bei 25° = 0·001342 Mole pro Liter.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
von welcher Seite erreicht	Gesamtsäure-Konzentration	Konzentr. des HJO_3	Konzentration der HNO_3	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α HNO_3 allein	α HNO_3 in der Mischung	Konzentration des $H^{\cdot}$	Konzentration des $JO_3^{\prime}$	Konzentration des $J^{\prime}$	$K' = \frac{(H^{\cdot}) \cdot (JO_3^{\prime})}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·2503	0·1254	0·1249	0·685	0·521	0·906	0·862	0·1730	0·06536	$1{\cdot}32 \cdot 10^{-10}$	0·309
O	0·2502	0·1250	0·1252	0·685	0·521	0·906	0·862	0·1730	0·06512	$1{\cdot}31 \cdot 10^{-10}$	0·308
O	0·3139	0·1075	0·2064	0·703	0·455	0·882	0·856	0·2256	0·04896	$0{\cdot}989 \cdot 10^{-10}$	0·302
O	0·3135	0·1075	0·2060	0·703	0·455	0·882	0·856	0·2253	0·04896	$0{\cdot}989 \cdot 10^{-10}$	0·302
O	0·4995	0·8745	0·4120	0·729	0·341	0·821	0·817	0·3661	0·02976	$0{\cdot}602 \cdot 10^{-10}$	0·297
O	1·0983	0·07196	1·0263	0·752	0·207	0·698	0·696	0·7314	0·01486	$0{\cdot}300 \cdot 10^{-10}$	0·297
U	0·6517	0·08138	0·5703	0·737	0·286	0·787	0·781	0·4687	0·02324	$0{\cdot}470 \cdot 10^{-10}$	0·297
U	0·5000	0·08762	0·4124	0·729	0·341	0·821	0·817	0·3664	0·02982	$0{\cdot}602 \cdot 10^{-10}$	0·298
U	0·4867	0·0880	0·3987	0·728	0·371	0·825	0·815	0·3577	0·03266	$0{\cdot}660 \cdot 10^{-10}$	0·319
U	0·3119	0·1066	0·2053	0·703	0·459	0·879	0·857	0·2243	0·04831	$0{\cdot}976 \cdot 10^{-10}$	0·296
U	0·8596	0·07576	0·7838	0·742	0·240	0·747	0·744	0·6037	0·01818	$0{\cdot}367 \cdot 10^{-10}$	0·300
											Mittelwert 0·302
										m. a. ± 0·007	M. A. ± 0·002

Tabelle 15.

Variabel sind $(H^{\cdot})$, $(JO_3^{\prime})$ und $(J^{\prime})$, wobei $(JO_3^{\prime}) > (H^{\cdot})$ ist; (J_2) gesättigt bei 25° = 0·001342 Mole pro Liter.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Von welcher Seite erreicht	Gesamt-Jodat-Konzentration	Säure Konzentration HJO_3	Konzentration des $NaJO_3$	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α $NaJO_3$ allein	α $NaJO_3$ in der Mischung	Konzentration des $H^{\cdot}$-Ions	Konzentration des $JO_3^{\prime}$-Ions	Konzentration des $J^{\prime}$	$K' = \frac{(H^{\cdot}) \cdot (JO_3^{\prime})}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·4842	0·1068	0·3774	0·703	0·413	0·630	0·601	0·04411	0·2707	$5{\cdot}47 \cdot 10^{-10}$	0·326
O	0·4102	0·1266	0·2836	0·684	0·451	0·660	0·612	0·05710	0·2306	$4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}$	0·360
O	0·2750	0·1416	0·1334	0·680	0·540	0·742	0·638	0·07651	0·1616	$3{\cdot}27 \cdot 10^{-10}$	0·337
O	0·2450	0·1459	0·0991	0·680	0·566	0·768	0·634	0·08257	0·1454	$2{\cdot}94 \cdot 10^{-10}$	0·328
U	0·3544	0·1149	0·2395	0·701	0·481	0·678	0·627	0·05525	0·2054	$4{\cdot}15 \cdot 10^{-10}$	0·310
U	0·3217	0·1320	0·1897	0·682	0·502	0·712	0·642	0·06630	0·1880	$3{\cdot}80 \cdot 10^{-10}$	0·340
											Mittelwert 0·333
										m. a. ± 0·018	M. A. ± 0·007

$$K_{25^0} = 0{\cdot}26 \,.\, 10^{-46}$$

und aus Tabelle 15:

$$K_{25^0} = 0{\cdot}46 \,.\, 10^{-46}$$

gefunden wird.

Die Übereinstimmung ist so gut wie zu erwarten ist, denn die Dissociationen sind auf nicht mehr wie 5 % sicher. Wie man sieht, sind die Ionenkonzentrationen die aktiven Massen, die das Gleichgewicht bestimmen, und es muss die Zurückdrängung der Dissociation durch überschüssiges Ion in Betracht gezogen werden[1]). Dadurch aber wird eine Unsicherheit hervorgerufen, da weder Jodsäure, noch Salpetersäure eine gute Dissociationskonstante geben. In den Fällen von Jodsäure und Salpetersäure lässt sich die gegenseitige Beeinflussung genauer berechnen wie bei Jodsäure und Natriumjodat, weil der Einfluss der Jodsäure auf die Salpetersäure geringer ist wie auf Natriumjodat, und man weiter berechtigt ist, die Annahme zu machen, dass die Beziehung $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$ bei Salpetersäure konstant bleibt, ebenso wie bei Natriumjodat.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass in allen Fällen die Dissociation

---

[1]) In der Ausführung der Rechnung von der Dissociationsbeeinflussung ist Gebrauch gemacht worden von der Ostwaldschen Formel $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$ und für Jodsäure ist $K = 0{\cdot}190$ (Rothmund und Drucker, Diese Zeitschr. **46**, 849. 1903) angenommen worden als der Mittelwert für die Konzentrationen, mit denen gearbeitet worden ist. Da Salpetersäure überhaupt keine Konstante gibt, ist der Wert für jede Konzentration berechnet worden. Dieses Verfahren kann einen merklichen Fehler nicht bedingen, denn die Jodsäure ist nur etwa $^1/_{10}$ so stark wie Salpetersäure, und die Zurückdrängung der Dissociation der Salpetersäure ist klein, so dass innerhalb dieser Grenzen der Wert $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$ als konstant angenommen werden kann. Die Dissociation der Salpetersäure ist von einer Kurve abgelesen worden, die nach dem Resultate der Leitfähigkeitsmessungen in Tabelle 9 hergestellt worden ist. Die Dissociation der Jodsäure wurde dann bei Gegenwart der Salpetersäure unter der Annahme berechnet, dass die Salpetersäure keine Verminderung bei dem Vorhandensein der Jodsäure erleidet. Mit diesem Wert der Dissociation der Jodsäure ist nun der Einfluss der Jodsäure auf die Dissociation der Salpetersäure berechnet worden, und mit dem neuen Wert für Salpetersäure wieder die Dissociation der Jodsäure, wobei ein Wert herauskommt, der ein wenig höher liegt als der vorher berechnete. Das Hin- und Herrechnen wird so lange ausgeführt, bis sich konstante Werte ergeben. Ein zweimaliges Rechnen genügte in den meisten Fällen, und ein dreimaliges Rechnen ist nur drei- oder viermal gebraucht worden. Für Mischungen von $NaJO_3$ und HJO_3 ist die Rechnung in gleicher Weise ausgeführt worden. Da der Einfluss von Jodsäure auf die Dissociation von $NaJO_3$ klein ist, so ist auch hier angenommen worden, dass der Wert $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v}$ konstant bleibt; dies ist aber nicht ganz genau.

der Jodsäure eine ganz besonders grosse Zurückdrängung erleidet, und dass, falls wir die gesamt-molaren Konzentrationen in der Gleichgewichtsformel einführen würden, gar keine Konstanz herauskommen würde. Wie die Versuche weiter zeigen, geben die Mischungen von Jodsäure und Natriumjodat einen höhern Wert wie die von Jodsäure und Salpetersäure, deren Wert vollständig mit dem von Tabelle 13 übereinstimmt. Dort hatten wir es mit reiner Jodsäure zu tun, und dies Resultat dürfte am meisten Vertrauen verdienen.

Bestimmung des Gleichgewichts bei Veränderung aller Konzentrationen.

Die vorhergehenden Versuche sind immer mit gesättigten Jodlösungen ausgeführt worden, wobei die aktive Masse des Jods gleich seiner Löslichkeit gesetzt worden ist. Um nun die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Jodkonzentration zu erhalten, sind Versuche mit verschiedenen Jodkonzentrationen ausgeführt worden. Sie wurden in der gleichen Weise wie vorher angestellt, nur dass jetzt kein festes Jod vorhanden war, sondern eine CCl_4-Phase, in der sich Jod gelöst befand. Das Gleichgewicht stellt sich wie vorher ein, und da stets Gleichgewicht zwischen Jod in der CCl_4-Phase und in der wässerigen Jodsäurelösung vorhanden ist, so ist die Jodkonzentration in der wässerigen Phase bestimmt. Der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen CCl_4 und Wasser ist von Jakowkin[1]) zu 85·43 bei 25° angenommen worden. Geht man jetzt von einer Jodsäurekonzentration aus, die unterhalb 0·1690-molar liegt, und einer Jodkonzentration in der CCl_4-Phase, die kleiner ist als die, welche einer gesättigten Lösung in Wasser entsprechen würde, so lässt sich die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Jodkonzentration bestimmen. Beim Herausnehmen der CCl_4-Portion für die Analyse muss das Ende der Pipette zugeschmolzen sein und erst unter dem Niveau des CCl_4 geöffnet werden, um zu vermeiden, dass Jodsäurelösung in die Pipette kommt, denn dies würde einen Fehler in der Titration verursachen. Die Portion wurde beim Herausnehmen auch durch Asbest filtriert, in einem Gefäss mit einem Glasstöpsel mit Jodkaliumlösung übergossen und mit Thiosulfat und Stärke als Indikator austitriert.

Eine Zusammenstellung der Resultate ist in der folgenden Tabelle 13 gegeben. Spalte 1. zeigt die zur Analyse gebrauchte Säurelösung; Spalte 2. die ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung, die dem Jodatgehalt entsprechen; Spalte 3. den äquivalenten Wert des $Na_2S_2O_3$; Spalte 4. die Jodsäure-

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 585 (1895).

konzentration in Molen pro Liter; Spalte 5. die zur Analyse genommenen ccm CCl_4; Spalte 6. die ccm $Na_2S_2O_3$, von der in Spalte 7. gegebenen äquivalenten Konzentration, die zur Analyse des CCl_4 gebraucht worden sind; Spalte 8. zeigt die Jodkonzentration in der wässerigen Phase in Molen pro Liter ausgedrückt; Spalte 9. die Dissociation der Jodsäure; Spalte 10. die Konzentration des Wasserstoffions, die gleich ist der Konzentration des Jodations in Molen pro Liter; Spalte 11. die Jodionkonzentration in Molen pro Liter und Spalte 12. die Konstante

$$K' = \frac{(H^{\cdot}) \cdot (JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}.$$

Zwei Versuche sind auch gemacht worden, in denen das Gleichgewicht in einer ungesättigten Jodlösung mit einer Mischung von Jodsäure und Salpetersäure hergestellt worden ist. Die Ionenkonzentrationen sind wie vorher berechnet worden. Die Resultate zeigt die Tabelle 16.

Hieraus ergibt sich der Wert für die absolute Konstante zu:

$$K_{25^\circ} = 0{\cdot}33 \,.\, 10^{-46} \text{ aus Tabelle 16}$$

und:

$$K_{25^\circ} = 0{\cdot}26 \,.\, 10^{-46} \text{ aus Tabelle 17.}$$

Der Wert liegt ein wenig höher wie der Wert bei gesättigten Jodlösungen und Jodsäure allein; das kann seinen Grund darin haben, dass der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen CCl_4 und Wasser durch das Vorhandensein der Jodsäure in dem Wasser ein wenig geändert wird. Die Übereinstimmung ist immerhin als vollständig anzusehen, und die aktive Masse des Jods ergibt sich als seine molare Konzentration.

Diskussion der Resultate.

Die Übereinstimmung der Konstanten in den vorhergehenden Tabellen sagt nun, dass das Gleichgewicht vollständig gegeben ist durch die Formel:

$$K = \frac{(H^{\cdot})^6 \cdot (JO_3') \cdot (J')^5}{(J_2)^3}.$$

Da in diese Formel die Konzentrationen in einer sehr hohen Potenz eintreten, werden kleine Fehler ganz erheblich vergrössert, und es ist deshalb viel richtiger, die Werte für $K' = \frac{(H^{\cdot}) \cdot (JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$ zu vergleichen.

Eine Zusammenstellung beider ist in der folgenden Tabelle 18 gegeben, in der auch die Grenzen (in Molen pro Liter ausgedrückt), zwischen welchen die Ionenkonzentrationen sich bewegen, angeführt sind.

Aus dieser Tabelle ergibt sich die absolute Konstante bei 25° endgültig zu:

$$K_{25^\circ} = 0{\cdot}281 \pm (0{\cdot}027) \,.\, 10^{-46}.$$

Tabelle 16.

Alle Konzentrationen variabel. $(H^{\cdot}) = (JO_3^{\prime})$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
ccm Säure zu der Analyse gebraucht	ccm $Na_2S_2O_3$	Äquival. Wert des $Na_2S_2O_3$	Konzentration der Jodsäure Mol/Liter	ccm CCl_4 zu der Analyse gebraucht	ccm $Na_2S_2O_3$	Äquival. Wert des $Na_2S_2O_3$	Konzentr. des Jods in der wässer. Phase Mol/Liter	α HJO_3	Konzentration des $H^{\cdot}$ u. $JO_3^{\prime}$ Mol/Liter	Konzentration des Jodions Mol/Liter	$K' = \frac{(H^{\cdot}) \cdot (JO_3^{\prime})}{\sqrt{(J_2)}}$
10	27·98	0·2811	0·1316	25	55·77	0·04836	0·0006315	0·680	0·08953	$1{\cdot}81 \cdot 10^{-10}$	0·319
10	27·50	0·2811	0·1288	20	41·30	0·05182	0·0006263	0·683	0·08794	$1{\cdot}78 \cdot 10^{-10}$	0·309
10	30·82	0·2408	0·1237	25	42·29	0·05173	0·0005122	0·688	0·08510	$1{\cdot}72 \cdot 10^{-10}$	0·321
10	27·81	0·2408	0·1116	50	69·04	0·05173	0·0004180	0·701	0·07822	$1{\cdot}58 \cdot 10^{-10}$	0·299
10	24·30	0·2408	0·09752	50	41·16	0·05173	0·0002550	0·716	0·06982	$1{\cdot}41 \cdot 10^{-10}$	0·306
10	20·30	0·2811	0·09561	50	39·27	0·04836	0·0002223	0·719	0·06870	$1{\cdot}39 \cdot 10^{-10}$	0·316
10	20·44	0·2408	0·08187	50	22·30	0·05173	0·0001350	0·737	0·06034	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-10}$	0·313
10	33·44	0·2811	0·07831	100	39·50	0·04836	0·0001119	0·749	0·05867	$1{\cdot}18 \cdot 10^{-10}$	0·325
10	24·38	0·2811	0·04569	100	7·28	0·04836	0·0000206	0·803	0·03669	$0{\cdot}74 \cdot 10^{-10}$	0·325
										Mittelwert	0·315
										m. a. $\pm$ 0·009	M. A. $\pm$ 0·003

Tabelle 17.

Alle Konzentrationen variabel. $(H^{\cdot}) > (JO_3^{\prime})$.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Gesamtsäure Konzentration	Konzentration der Jodsäure	Konzentration der HNO_3	α des HJO_3 allein	α des HJO_3 in der Mischung	α des HNO_3 allein	α des HNO_3 in der Mischung	Konzentration des Wasserstoffions	Konzentration des Jodations	Konzentration des Jodions	Konzentration des Jods	$K' = \frac{(H^{\cdot}) \cdot (JO_3^{\prime})}{\sqrt{(J_2)}}$
0·2302	0·07763	0·1526	0·742	0·522	0·899	0·879	0·1747	0·04051	$0{\cdot}82 \cdot 10^{-10}$	0·0005757	0·295
0·3612	0·03620	0·3250	0·826	0·414	0·845	0·840	0·2880	0·01499	$0{\cdot}303 \cdot 10^{-10}$	0·0001938	0·310
										Mittelwert	0·303
										m. a. $\pm$ 0·010	M. A. $\pm$ 0·009

Tabelle 18.

Lösungen	Bodenkörper	H' Konzentrationsgrenzen	JO_3' Konzentrationsgrenzen
1. Jodsäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	Konst. = 0·1089	Konst. = 0·1089
2. Jodsäure + Salpetersäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·7314 —0·1730	0·06536—0·01486
3. Jodsäure + Natriumjodat	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·08257—0·04411	0·2707 —0·1454
4. Jodsäure	AgJ, $AgJO_3$	0·1316 —0·04569	0·1316 —0·04569
5. Jodsäure + Salpetersäure	AgJ, $AgJO_3$	0·2880 —0·1747	0·04051—0·01499

Man sieht auch, innerhalb welcher weiten Grenzen die Konzentrationen variiert worden sind. Die Übereinstimmung der Resultate zeigt die Anwendbarkeit der Dissociationstheorie und sagt auch, dass die Annahmen über die Löslichkeitsbeeinflussung von Jodation auf $AgJO_3$, bzw. AgJ und die Zurückdrängung der Dissociation durch überschüssiges Ion berechtigt sind, ferner, dass das Gleichgewicht von den Ionenkonzentrationen bestimmt wird und nicht von den molaren Konzentrationen der reagierenden Stoffe.

Das Gleichgewicht bei 60°.

Bei 60° lässt sich das Gleichgewicht in gleicher Weise wie bei 25° herstellen, doch beansprucht seine Einstellung nur sechs bis acht Tage. Die Versuche sind auch wie bei 25° in zugeschmolzenen Glasröhren ausgeführt worden, die von Zeit zu Zeit geöffnet und analysiert worden sind, um festzustellen, ob sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Vor dem Öffnen wurden die Röhren immer auf 15° abgekühlt und das Volumen für seine Zusammenziehung korrigiert. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist so klein, dass das Abkühlen auf 15° keine merkliche Konzentrationsänderung hervorbringen kann. Wenn nun eine Jodsäurelösung mit AgJ, $AgJO_3$ und J_2 geschüttelt wird, und die letzten drei Bestandteile dauernd als Bodenkörper vorhanden sind, so kann auch hier Gleichgewicht nur bei einer bestimmten Jodsäurekonzentration bestehen, wie folgende Versuche zeigen. (Siehe Tabelle 19.)

Die Löslichkeit des Jods bei 60° beträgt nach Tabelle 4, 0·004160 Mole pro Liter. Die Dissociation ist aus der Leitfähigkeitstabelle berechnet worden. Um nun die Grösse der absoluten Konstanten zu be-

Zusammenstellung.

J' Konzentrationsgrenzen	γ_2	$K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$	K
Konstant $= 2{\cdot}2 \cdot 10^{-10}$	gesättigt	0·297	$0{\cdot}23 \cdot 10^{-46}$
$1{\cdot}32 \cdot 10^{-10} - 0{\cdot}3 \cdot 10^{-10}$	gesättigt	0·302	$0{\cdot}26 \cdot 10^{-46}$
$5{\cdot}47 \cdot 10^{-10} - 2{\cdot}9 \cdot 10^{-10}$	gesättigt	0·333	$0{\cdot}46 \cdot 10^{-46}$
$1{\cdot}81 \cdot 10^{-10} - 0{\cdot}14 \cdot 10^{-10}$	0·0006315 0·0000206	0·315	$0{\cdot}33 \cdot 10^{-46}$
$0{\cdot}82 \cdot 10^{-10} - 0{\cdot}30 \cdot 10^{-10}$	0·0005757 0·0001938	0·303	$0{\cdot}26 \cdot 10^{-46}$
	Mittelwert[1]	0·3068	$0{\cdot}281 \cdot 10^{-46}$
	M. A.	$\pm$ 0·005	$\pm$ 0·028

kommen, muss man die Konzentration des Jodions in Betracht ziehen. Die sechste Potenz von $K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$ muss mit der fünften Potenz des Verhältnisses $\frac{(J')}{(JO_3')}$ multipliziert werden. Die Löslichkeit des AgJ bei 60° ist zu $1{\cdot}08.10^{-7}$ bestimmt worden. Die von $AgJO_3$ zu $0{\cdot}654.10^{-3}$;

Tabelle 19.

Wie erreicht	Ursprüngliche Säurekonzentration	Schlusskonzentration	Konzentration des $H^{\cdot} = JO_3'$	$K' = \frac{(H^{\cdot}).(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
U	0·0000	0·2509	0·1307	0·264
U	0·1000	0·2520	0·1313	0·267
U	0·2000	0·2515	0·1310	0·266
O	0·3000	0·2511	0·1309	0·265
O	0·4000	0·2523	0·1314	0·268
O	0·5000	0·2519	0·1312	0·267
	Mittelwert	0·2516	0·1311	0·2662
				m. a. $\pm$ 0·0015
				M. A. $\pm$ 0·0006

[1]) Für die Berechnung des Mittelwerts ist I. das Gewicht 3 gegeben worden; II. das Gewicht 2; III. das Gewicht 1; IV. das Gewicht 2 und V. das Gewicht 1.

$0{\cdot}297 \cdot 3 = 0{\cdot}891$
$0{\cdot}302 \cdot 2 = 0{\cdot}604$
$0{\cdot}333 \cdot 1 = 0{\cdot}333$
$0{\cdot}315 \cdot 2 = 0{\cdot}630$
$0{\cdot}303 \cdot 1 = 0{\cdot}303$
$2{\cdot}761$
Mittelwert $= 0{\cdot}3068$
M. A. $= \pm 0{\cdot}0051$.

daraus berechnet sich $\frac{(J')}{(JO_3')} = 2{\cdot}726.10^{-8}$, und die absolute Konstante wird:

$$K = \left(\frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}\right)^6 .(2{\cdot}726)^5 .10^{-40}.$$

Aus obigem Versuche ergibt sich:

$$K_{60^0} = 0{\cdot}53 .10^{-41}.$$

Bestimmung des Gleichgewichts mit veränderlicher Wasserstoffion-, Jodation- und Jodionkonzentration, wobei Jod gesättigt und konstant gehalten wird.

Um die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration zu prüfen, sind auch Versuche gemacht worden mit Mischungen von Jodsäure und Salpetersäure, sowie Jodsäure und Natriumjodat, wobei wieder die Dissociationsbeeinflussungen in Betracht gezogen werden mussten. Die Berechnung ist wie früher ausgeführt worden.

Folgende Tabellen, die genau so zusammengestellt sind wie die Tabellen 14 und 15, geben die Resultate. (Siehe Tabellen 20 und 21.)

Die absolute Konstante wird wie vorher berechnet, und aus Tabelle 20 findet man: $K_{60^0} = 0{\cdot}40 .10^{-41}$,

aus der Tabelle 21: $K_{60^0} = 0{\cdot}60 .10^{-41}$.

Eine Übereinstimmung, wie sie kaum besser zu erwarten ist, denn es kommt hier wieder die ungenaue Kenntnis der Dissociation zur Geltung. (Siehe Tabelle 22.)

Der Wert $0{\cdot}53 .10^{-41}$, mit Jodsäure allein gefunden, kann als der zuverlässigste angesehen werden; in der Berechnung des endgültigen Mittelwertes hat er das Gewicht zwei erhalten und die andern jedes eins. Der so erhaltene endgültige Mittelwert für 60° beträgt:

$$K_{60^0} = 0{\cdot}515\,(\pm 0{\cdot}068).10^{-41}.$$

Änderung des Gleichgewichts mit der Temperatur.

Mit den Werten von K bei 25 und 60° sind wir jetzt imstande, die Formel von van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

auf dieses komplizierte Gleichgewicht anzuwenden. Die Reaktionswärme kann berechnet und der so berechnete Wert mit dem experimentell gefundenen von Thomsen[1]) verglichen werden. Thomsen hat die

[1]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **2**, 161 (1883).

Tabelle 20.

Variabel sind H', JO_3' und J'; $H > JO_3'$. J_2 gesättigt bei 60° = 0·004160 Molen pro Liter.

Tabelle 20.

Variabel sind H', JO_3' und J'; $H > JO_3'$. J_2 gesättigt bei 60° = 0·004160 Molen pro Liter.

Wie erreicht	Gesamtsäure-Konzentration Mol/Liter	Jodsäure-Konzentration Mol/Liter	Salpetersäure-Konzentration Mol/Liter	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α HNO_3 allein	α HNO_3 in der Mischung	Konzentration des H'-Ions Mol/Liter	Konzentration des JO_3'-Ions Mol/Liter	Konzentration des Jodions	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·6740	0·1417	0·5323	0·598	0·264	0·707	0·692	0·4058	0·03741	$1·02 . 10^{-9}$	0·236
O	0·5675	0·1598	0·4077	0·587	0·291	0·782	0·776	0·3629	0·04651	$1·26 . 10^{-9}$	0·262
U	0·3489	0·1919	0·1570	0·555	0·414	0·859	0·812	0·2063	0·07946	$2·17 . 10^{-9}$	0·254
U	0·3208	0·1959	0·1249	0·553	0·446	0·873	0·820	0·1899	0·08736	$2·38 . 10^{-9}$	0·257
U	0·3056	0·2077	0·0979	0·546	0·460	0·887	0·822	0·1759	0·09544	$2·60 . 10^{-9}$	0·260
										Mittelwert	0·254
										m. a. ±0·010	M. A. ±0·005

Tabelle 21.

Variabel sind H', JO_3' und J'; $JO_3' > H'$. J_2 gesättigt bei 60° = 0·004160 Molen pro Liter.

Wie erreicht	Gesamt-Jodat-Konzentration Mol/Liter	Konzentration der Jodsäure Mol/Liter	Konzentration des $NaJO_3$ Mol/Liter	α HJO_3 allein	α HJO_3 in der Mischung	α $NaJO_3$ allein	α $NaJO_3$ in der Mischung	Konzentration des H'-Ions Mol/Liter	Konzentration des JO_3'-Ions Mol/Liter	Konzentration des Jodions	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$
O	0·3947	0·2102	0·1845	0·540	0·402	0·781	0·710	0·08449	0·2155	$5·87 . 10^{-9}$	0·282
O	0·3852	0·2127	0·1725	0·541	0·410	0·787	0·709	0·08711	0·2094	$5·71 . 10^{-9}$	0·282
O	0·3920	0·1935	0·1985	0·554	0·402	0·774	0·709	0·07775	0·2185	$5·96 . 10^{-9}$	0·264
U	0·3902	0·1925	0·1977	0·555	0·401	0·774	0·710	0·07718	0·2176	$5·93 . 10^{-9}$	0·260
										Mittelwert	0·272
										m. a. ±0·012	M. A. ±0·006

Tabelle 22.

Zusammenstellung bei 60°.

	Lösung	Bodenkörper	H'-Grenzen	JO_3'-Grenzen	J'-Grenzen	$K' = \frac{(H').(JO_3')}{\sqrt{(J_2)}}$	K
1.	Jodsäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	Konstant 0·1311	Konstant 0·1311	Konstant $3·58 . 10^{-9}$	0·2661	$0·53 . 10^{-41}$
2.	Jodsäure + Salpetersäure	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·4058 —0·1759	0·09544—0·03741	$1·02 . 10^{-9}$—$2·60 . 10^{-9}$	0·254	$0·40 . 10^{-41}$
3.	Jodsäure + Natriumjodat	AgJ, $AgJO_3$, J_2	0·08711—0·07718	0·2185 —0·2094	$5·71 . 10^{-9}$—$5·96 . 10^{-9}$	0·272	$0·60 . 10^{-41}$
						Mittelwert 0·2645	$0·515 . 10^{-41}$
						M. A. ±0·0058	±0·068

Wärme der Reaktion zwischen äquivalenten Mengen von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure gemessen, wobei Jod sich ausschied. Da die Gleichgewichtskonstante sich auf alle in Lösung vorhandenen Stoffe bezieht, ist der Wert von Q in obiger Formel von dem von Thomsen gemessenen um den Betrag der Lösungswärme von 3 Molen Jod verschieden, die sich in der Reaktion bei Thomsen ausgeschieden haben. In der Gleichgewichtsformel:

$$K = \frac{(H')^6 . (JO_3') . (J')^5}{(J_2)^3}$$

kann $(J_2)^3$ gleich einer konstanten k_2 gesetzt werden für den Fall, dass immer das Gleichgewicht betrachtet wird, bei dem Jod als Bodenkörper vorhanden ist. Dann muss auch das Produkt $(H')^6 . (JO_3') . (J')^5$ eine Konstante k_1 geben, und es wird $K = \frac{k_1}{k_2}$. Setzen wir diesen Wert in die van't Hoffsche Formel ein und beachten, dass k_1 und k_2 einzeln die Formel befolgen und ihre eigene Wärmetönungen Q_1 und Q_2 haben müssen, so folgt nach Integration:

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)_{T_2} - \ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)_{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Q_1 ist die Wärme der Reaktion, bei der sich Jod ausscheidet, nämlich die von Thomsen gemessene Wärmetönung. Q_2 ist die Lösungswärme von 3 Molen Jod, da $k_2 = (J_2)^3$ ist; es muss also die Beziehung gelten:

$$Q = Q_1 - Q_2,$$

und es können alle drei Grössen berechnet werden.

Die Lösungswärme des Jods lässt sich aus den Löslichkeiten bei 25 und 60° für die Mitteltemperatur 42·5° berechnen:

$$\left[\frac{d \log_{10} S}{dT}\right]_{42{\cdot}5^0} = 0{\cdot}014\,04,$$

und da $Q' = RT^2 \frac{d \ln S}{dT}$, erhalten wir:

$$\begin{aligned} Q' &= 0{\cdot}0198.(315{\cdot}5)^2.2{\cdot}303.0{\cdot}014\,04 \\ &= 63{\cdot}7 \text{ (Lösungswärme des Jods)}^1) \\ Q_2 &= 3\,Q' = 191 \text{ Kalorien.} \end{aligned}$$

Aus den Werten der absoluten Konstanten bei 25 und 60° wird für die mittlere Temperatur 42·5° berechnet:

$$\left[\frac{d \log K}{dT}\right]_{42{\cdot}5^0} = 0{\cdot}1506,$$

---

[1]) Siehe Fussnote Seite 648.

woraus der Wert für Q sich zu:

$$Q = 2{\cdot}302\, RT^2 \frac{d \log K}{dT} \text{ ergibt.}$$

$$Q = 0{\cdot}0198.(315{\cdot}5)^2.2{\cdot}303.0{\cdot}1506,$$
$$Q = 683\,(\pm 13) \text{ grosse Kalorien (berechnet).}$$

Die von Thomsen gefundene Wärmemenge vermindert um die Lösungswärme der drei Mole Jod, die sich ausgeschieden haben, gibt nach der Gleichung $Q = Q_1 - Q_2$ den experimentell gefundenen Wert:

$$Q = 642 \text{ (gefunden).}$$

Anderseits kann, da $K = \frac{k_1}{k_2}$ ist, aus der Änderung von k_1 mit der Temperatur Q_1 direkt berechnet werden, da $k_1 = k_2\, K$ ist, und die Konstante für den Fall, dass Jod als Bodenkörper vorhanden ist:

$$k_1 \text{ bei } 60^0 = 0{\cdot}372\,.\,10^{-48}$$
$$k_1 \text{ bei } 25^0 = 0{\cdot}592\,.\,10^{-55},$$

woraus für die mittlere Temperatur der Wert:

$$\left[\frac{d \log k_1}{dT}\right]_{42{\cdot}5^0} = 0{\cdot}1942 \text{ folgt.}$$

Q_1 wird berechnet zu:

$$Q_1 = 0{\cdot}0198\,.\,(315{\cdot}5)^2\,.\,2{\cdot}303\,.\,0{\cdot}1942,$$
$$Q_1 = 881,$$
$$Q_1 = 833 \text{ von Thomsen gefunden.}$$

Die Übereinstimmung ist so gut wie zu erwarten ist. Die berechneten Werte sind alle ungefähr 5·5% höher wie die gefundenen; auch dies war zu erwarten, da die Konstante sich sehr stark mit der Temperatur ändert, und da angenommen worden ist, dass $\frac{d \ln k}{dt}$ sich zwischen 25 und 60° linear ändert. Dies gilt für dieses Temperaturintervall nicht streng, und es wird deshalb $\frac{d \ln k}{dt}$ zu gross berechnet.

Messungen der elektromotorischen Kraft.

Nach Luther[1]) lässt sich das Gleichgewicht $6\,H^{\cdot} + JO_3{}' + 5\,J' \rightleftarrows 3\,J_2 + 3\,H_2O$ elektromotorisch auffassen als Kombination der drei Oxydationsvorgänge:

---

[1]) Diese Zeitschr. **34,** 490 (1900); **36,** 397 (1901). — Zeitschr. f. Elektrochem. **8,** 601 (1902). — Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **7,** 1044 (1901).

$$J_2 + 6\,H_2O + 10\,F(+) \rightleftarrows 2\,JO_3' + 12\,H^{\cdot} \quad (A)$$

$$J' + 3\,H_2O + 6\,F(+) \rightleftarrows JO_3' + 6\,H^{\cdot} \quad (B)$$

$$2\,J' + 2\,F(+) \rightleftarrows J_2. \quad (C)$$

Sind nun in irgend einem Gemenge die Vorgänge im Gleichgewicht, so müssen drei eingetauchte Elektroden, von denen die eine reversibel bezüglich des Vorganges (A), die zweite bezüglich (B), die dritte bezüglich (C) ist, die gleiche E. M. K. gegen das Gleichgewichtsgemenge haben. Die Abhängigkeit der E. M. K. der drei Elektroden von der Konzentration der elektromotorisch beteiligten Stoffe lässt sich durch die folgenden Formeln nach Nernst und Peters darstellen:

$$\varepsilon_{El} - \text{Flüssigkeit} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} \cdot (JO_3')^2}{(J_2)}\,^{1}), \quad (1)$$

$$\varepsilon_{El} - \text{Flüssigkeit} = {}_o\varepsilon_B + \frac{RT}{6} \ln \frac{(H^{\cdot})^6 \cdot (JO_3')}{(J')}, \quad (2)$$

$$\varepsilon_{El} - \text{Flüssigkeit} = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2}. \quad (3)$$

${}_o\varepsilon_A$, ${}_o\varepsilon_B$, ${}_o\varepsilon_C$ bedeuten die Werte von ε_{El}-Flüssigkeit für den Fall, dass sämtliche unter dem Logarithmus stehende Konzentrationen gleich eins sind, sie sollen als die „normalen elektromotorischen Kräfte" der drei Elektroden bezeichnet werden. Wenn nun die drei Oxydationsvorgänge miteinander im Gleichgewicht stehen, so ist einerseits:

$$K = \frac{(J')^5 \cdot (JO_3') \cdot (H^{\cdot})^6}{(J_2)^3},$$

und anderseits haben dann die drei Elektroden die gleiche Potentialdifferenz gegen die Lösung, und daraus folgen die drei Gleichungen:

$${}_o\varepsilon_B - {}_o\varepsilon_A = \frac{RT}{30} \ln K, \quad (4)$$

$${}_o\varepsilon_C - {}_o\varepsilon_B = \frac{RT}{6} \ln K, \quad (5)$$

$${}_o\varepsilon_C - {}_o\varepsilon_A = \frac{RT}{5} \ln K, \quad (6)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

Ich mass das Potential an einer Platinelektrode, die in mit Jod gesättigter Jodsäurelösung tauchte; wenn sich nun völliges Gleichgewicht hergestellt hat, müsste folgendes gelten:

[1]) ln bedeutet den natürlichen Logarithmus; $\ln = 2{\cdot}303 \log_{10}$.

$$\varepsilon_{El} - \varepsilon_{Fl} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} . (JO_3^{\prime})^2}{J_2} = {}_o\varepsilon_B +$$

$$\frac{RT}{6} \ln \frac{(H^{\cdot})^6 . (JO_3^{\prime})}{(J^{\prime})} = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J^{\prime})^2},$$

wenn $H^{\cdot}$, $JO_3^{\prime}$, $J^{\prime}$, J_2 bekannt wären, so könnte nun ${}_o\varepsilon_A$, ${}_o\varepsilon_B$ und ${}_o\varepsilon_C$ berechnet werden. In erheblichen und messbaren Konzentrationen sind nur $H^{\cdot}$, $JO_3^{\prime}$ und J_2 vorhanden, also ist nur ${}_o\varepsilon_A$ berechenbar. Prinzipiell ist es beim Gleichgewicht einerlei für die Auffassung, welcher Vorgang an der Elektrode stattfindet, es wird sich das auch später als richtig erweisen.

Das Elektrodengefäss bestand aus einem zylindrischen Glaskolben von etwa 75 ccm Inhalt, der oben mit einem langen Rohr versehen war, das zugeschmolzen werden konnte. Es trug ein seitliches eingeschmolzenes Rohr, welches nach oben gebogen und tassenartig erweitert war, um eine bequeme Verbindung mit der Normalelektrode zu gestatten. Dieses Rohr enthielt einen Glashahn, der während der Messungen immer geschlossen war. Auf diese Weise kommen die Lösungen nur mit Glas zusammen. Das Gefäss enthielt zwei starke, voneinander unabhängige Platinelektroden von etwa 1·5 qcm, von denen die eine unten eingeschmolzen war, während die andere an der Seite sich befand, so dass sie noch gerade in die Lösung eintauchte, wenn das Gefäss $^3/_4$ gefüllt war. Bei jeder Bestimmung ist jede Elektrode für sich gemessen worden, und die Potentiale sind immer unter *a* und *b* gegeben.

Alle Werte sind gegen die Normalkalomelelektrode gemessen worden, wobei diese bei Zimmertemperatur (18°) gehalten wurde. Die Lösungen in dem Elektrodengefäss, d. h. die Jodsäurejodlösungen wurden bei 25° gehalten. Die Messungen wurden so oft wiederholt, bis sich Gleichgewicht hergestellt hatte. Als Kriterium für diese Erreichung diente mehrstündige Konstanz der Elektrode. Näheres darüber folgt weiter unten.

Im folgenden Versuche ist Jod immer als Bodenkörper vorhanden gewesen, und die Lösung war bei 25° gesättigt. Als Flüssigkeiten dienten reine Jodsäurelösungen, in denen also Wasserstoffion und Jodation gleich konzentriert waren, und Mischungen von Jodsäure und Salpetersäure, in denen Wasserstoffion und Jodation verschieden sind. In den Mischungen muss wie früher die Zurückdrängung der Dissociation durch das überschüssige Wasserstoffion in Betracht gezogen werden. Die Kettenkombination ist aus folgendem Schema ersichtlich:

$$J_2 - HJO_3 \overset{a}{\vdots} KCl\frac{n}{x} \overset{b}{\vdots} KCl\frac{n}{1} HgCl.Hg.$$

Um das Potential an der Berührungsfläche a leicht berechenbar zu machen, wurde in das Zwischengefäss immer eine Lösung von Chlorkalium gebracht, die bezüglich des Kaliumions ebenso konzentriert war wie die Säurelösung an der Elektrode bezüglich des Wasserstoffions; hierbei ist die Plancksche Formel anwendbar. Für den Fall, dass die Ionenkonzentrationen gleich sind, erhält die Formel die Gestalt:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{v_2 + u_1}{u_2 + v_1},$$

wo u_1, u_2, v_1, v_2 die Ionenbeweglichkeiten von Wasserstoffion, Kaliumion, Jodation und Chlorion bedeuten. Das Potential an der Berührungsfläche ist also konstant gehalten und beträgt für Jodsäure, Chlorkalium bei 25° 0·034 Volt. Das Potential an der Berührungsfläche b zwischen den beiden Chlorkaliumlösungen kann vernachlässigt werden, da es nur einige 0·1 Millivolt beträgt. Durch diesen Kunstgriff ist es möglich, die Berechnung für das Potential an der Berührungsfläche zu erleichtern.

Eine Zusammenstellung der Resultate findet sich in der folgenden Tabelle 23. In Spalte 1 ist die Konzentration der Jodsäure gegeben, alle Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt; in Spalte 2 die Konzentration der Salpetersäure, in Spalten 3 und 4 die Konzentrationen der Wasserstoff- und Jodationen; in Spalte 5 unter ε_x die elektromotorischen Kräfte der Ketten:

$$J_2 - HJO_3 \frac{m}{y} \overset{a}{\underset{b}{\vdots}} KCl \frac{m}{x} - KCl \frac{m}{1} HgCl.Hg,$$

wo J_2 den positiven Pol und Hg den negativen Pol der Kette bildet; unter a und b sind die Messungen mit den beiden verschiedenen Elektroden in derselben Lösung; in Spalte 6 stehen die endgültigen Mittelwerte aus den Werten der vorhergehenden Spalte; in Spalte 7 unter $\varepsilon_{\text{Berührungsfläche}}$ die Potentiale an der Berührungsfläche a; ${}_o\varepsilon_A$ in Spalte 8 ist das normale elektrolytische Potential nach der Formel:

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} . (JO_3^{'})^2}{(J_2)}$$

berechnet; in Spalte 9 stehen die Werte für die einzelne Elektrode $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$, die aus den Werten in Spalte 6 erhalten werden. Von dem Mittelwert von ${}_o\varepsilon_A$ ist mit Hilfe derselben Formel ε_{El-Fl} berechnet worden, die so erhaltenen Werte sind unter $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (berechnet) in Spalte 10 gegeben und mit den gefundenen Werten in Spalte 9 verglichen; die Unterschiede sind in Spalte 11 eingetragen worden. Die Werte von

Tabelle 23.

$$ {}_0\varepsilon_A = \varepsilon_x - \frac{RT}{10} \ln \frac{(H')^2 . (JO_3')^2}{(J_2)} $$ bei 25°; mit Jod gesättigt.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Konzentr. der Jodsäure	Konzentr. der HNO_3	Konzentr. des H'-Ions	Konzentr. des JO_3'-Ions	ε_x	ε_x Mittelwert	Berührungsfläche	${}_0\varepsilon_A$	$\varepsilon_{J_2} - {}_1JO_3'$ (gefunden)	$\varepsilon_{J_2} - JO_3'$ (berechnet)	Unterschied
1·0	0·0	0·41	0·41	a. 0·842 b. 0·840	0·841	0·034	1·450	1·435	1·439	+0·004
1·0	0·0	0·41	0·41	a. 0·840 b. 0·843						
0·1	0·0	0·0726	0·0726	a. 0·782 b. 0·785						
0·1	0·0	0·0726	0·0726	a. 0·784 b. 0·786	0·784	0·034	1·455	1·378	1·377	−0·001
0·1	0·0	0·0726	0·0726	a. 0·784 b. 0·783						
0·01	0·0	0·0092	0·0092	a 0·709 b. 0·711						
0·01	0·0	0·0092	0·0092	a. 0·711 b. 0·712	0·710	0·034	1·455	1·304	1·303	−0·001
0·01	0·0	0·0092	0·0092	a. 0·709 b. 0·709						
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·628 b. 0·631	0·630	0·034	1·456	1·224	1·222	−0·002
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·632 b. 0·629						
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·665 b. 0·668						
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·663 b. 0·665	0·666	0·000[1]	1·458	1·226	1·222	−0·004
0·001	0·0	0·00097	0·00097	a. 0·667 b. 0·668						
0·001	1·0	0·818	0·00018	a. 0·828 b. 0·830	0·830	0·027	1·452	1·417	1·419	+0·002
0·001	1·0	0·818	0·00018	a. 0·832 b. 0·831						
0·01	1·0	0·8199	0·0018	a. 0·842 b. 0·842	0·842	0·027	1·450	1·429	1·433	+0·004
0·01	1·0	0·8199	0·0018	a. 0·840 b. 0·843						

[1]) In diesem Falle, wo die (H') so klein war, ist ins Zwischengefäss molar Chlorkalium gebracht worden, so dass das Potential an der Berührungsfläche gleich Null gesetzt werden kann. Wie man sieht, stimmt es auch überein mit dem nächsten Wert, bei dem verdünnte $^1/_{1000}$-mol. KCl-Lösung im Zwischengefäss sich befand, und bei dem die Korrektion angebracht werden muss.

Fortsetzung von Tabelle 23.

1. Konzentr. der Jodsäure	2. Konzentr. der HNO_3	3. Konzentr. des $H^{\cdot}$-Ions	4. Konzentr. des $JO_3^{\prime}$-Ions	5. ε_x	6. ε_x Mittelwert	7. Berührungsfläche	8. ${}_0\varepsilon_A$	9. $\varepsilon_{J_2-JO_3^{\prime}}$ (gefunden)	10. $\varepsilon_{J_2-JO_3^{\prime}}$ (berechnet)	11. Unterschied
0·1	1·0	0·836	0·018	a. 0·857 b. 0·856						
0·1	1·0	0·836	0·018	a. 0·859 b. 0·858	0·857	0·027	1·454	1·444	1·444	± 0·000
0·1	1·0	0·836	0·018	a. 0·856 b. 0·856						
0·001	0·1	0·0932	0·00066	a. 0·770 b. 0·771						
0·001	0·1	0·0932	0·00066	a. 0·772 b. 0·770	0·771	0·027	1·452	1·358	1·360	+ 0·002
0·001	0·1	0·0932	0·00066	a. 0·769 b. 0·771						
0·01	0·1	0·1035	0·0065	a. 0·788 b. 0·790						
0·01	0·1	0·1035	0·0065	a. 0·791 b. 0·792	0·790	0·027	1·457	1·377	1·375	− 0·002
0·1	0·1	0·1430	0·056	a. 0·806 b. 0·804						
0·1	0·1	0·1430	0·056	a. 0·800 b. 0·801	0·803	0·030	1·451	1·393	1·396	+ 0·003
0·01	0·01	0·0187	0·0090	a. 0·739 b. 0·742						
0·01	0·01	0·0187	0·0090	a. 0·742 b. 0·743	0·741	0·031	1·459	1·332	1·327	− 0·005
0·01	0·01	0·0187	0·0090	a. 0·740 b. 0·740						
0·001	0·01	0·0107	0·00095	a. 0·689 b. 0·690	0·690	0·027	1·451	1·277	1·280	+ 0·003
0·001	0·01	0·0107	0·00095	a. 0·690 b. 0·691						

Mittelwert ${}_0\varepsilon_A = 1{\cdot}454$ Volt[1])
M. A. ± 0·0008

[1]) Es liegt eine Messung von Müller (Zeitschr. f. Elekt. Chem. **9**, 590) vor, der das Potential einer Platinelektrode in einer Lösung, die molar war an Natronlauge, molar an Natriumjodid und zehntelmolar an Kaliumjodat, gegen die Normalwasserstoffelektrode gemessen hat. Er fand 0·227 Volt und korrigiert 0·315 Volt. Benutzt man die Ionenkonzentrationen unter Beachtung der Zurückdrängung der Dissociation, so lässt sich für ${}_0\varepsilon_A$ der Wert 1·425 Volt berechnen. Dieser Wert ist aber sehr zweifelhaft, da Müller nur eine Reihenfolge zeigen wollte und auch nur eine Messung gemacht hat, wobei die Elektrode keinen konstanten Wert gab.

${}_o\varepsilon_A$, $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (gefunden) und $\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (berechnet) sind auf den „absoluten" Nullpunkt bezogen worden, die Normalkalomelelektrode bei 18° als $\varepsilon_{Hg} - \frac{n}{n}_{KCl} = +0{\cdot}560$ genommen.

Wie man nun sieht, ist ${}_o\varepsilon_A$ eine Konstante, diese Oxydations- und Reduktionselektrode ist also abhängig von der Wasserstoffionkonzentration und event. von der Jodationkonzentration. Folgende Versuche zeigen weiter die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration des freien Jods.

$^1/_{10}$-mol. Lösung von Jodsäure, die mit Jod gesättigt war, wurde mit $^1/_{10}$-mol. Jodsäurelösung auf das Hundertfache verdünnt, wobei eine Jodkonzentration von 0·0000134 Molen pro Liter entstand. Die Verdünnung wurde in dem Elektrodengefäss ausgeführt. Das Gleichgewicht und die Konstanz der Elektrode stellen sich ganz gut ein, wenn dafür gesorgt ist, dass beim Schütteln und Umrühren die Platinelektroden nicht in Berührung mit Luftsauerstoff kommen. Der Grund dafür wird später gegeben werden. Man kann das leicht machen, wenn man die Lösung durch Aufsaugen in eine Pipette und Ablaufenlassen umrührt. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, und die Elektrode konstant war, wurde fein gepulvertes Jod eingetragen und mit Hilfe der Pipette die Lösung in einigen Minuten zur Sättigung gebracht. Das Potential sinkt sofort, und innerhalb 20 Minuten ist es, wie man in Tabelle 24 sieht, bis auf den Wert für $^1/_{10}$-mol. Jodsäure (mit Jod gesättigt) gesunken, dort bleibt es konstant (vgl. Tabelle 23).

In Tabelle 24 stehen zwei Versuche, die in der obigen Weise ausgeführt worden sind; die Tabelle ist genau so wie Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 24.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Konzentr. der HJO_3	Konzentr. des H'-Ions	Konzentr. des JO_3'-Ions	Konzentr. des freien Jods	ε_x	ε_x Mittelwert	ε Berührungsfläche	${}_o\varepsilon_A$	$\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (gefunden)	$\varepsilon_{J_2-JO_3'}$ (berechnet)	Unterschied
0·1	0·0726	0·0726	0·0000134	a. 0·799 b. 0·797	0·798	0·034	1·457	1·392	1·389	−0·003
			0·00134	a. 0·786 b. 0·783	0·785	0·034	1·456	1·379	1·377	−0·002
0·1	0·0726	0·0726	0·0000134	a. 0·794 b. 0·797	0·795	0·034	1·454	1·389	1·389	±0·000
			0·00134	a. 0·784 b. 0·785	0·784	0·034	1·455	1·378	1·377	−0·001

Mittelwert ${}_o\varepsilon_A = 1{\cdot}455$ Volt.

Wie diese Tabelle zeigt, ist die Elektrode auch von der Konzentration des freien Jods abhängig, und wir haben den Fall eines komplizierten Oxydations- und Reduktionsvorganges an der Elektrode, derart, dass das Potential quantitativ abhängig ist von der Wasserstoffionkonzentration und allen andern beteiligten Ionen nach der Formel von Nernst und Peters[1]).

Das Elektrodengefäss hatte zwei glatte Platinelektroden, die immer denselben Wert gaben, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Es scheint auch ganz gleichgültig zu sein, ob die Elektroden glatt oder platiniert sind: man bekommt stets dasselbe Potential, und es scheint auch kein Einfluss auf die Einstellungszeit vorhanden zu sein. Das Gleichgewicht stellt sich verhältnismässig schnell ein, und in den konzentrierten Lösungen ist die Elektrode unempfindlich gegen Schütteln. Arbeitet man mit den verdünntern Lösungen, so muss man nach dem Schütteln eine Minute warten, bevor man eine Messung macht, sonst bekommt man einen zu kleinen Wert. Kommt die Platinelektrode in Berührung mit Luftsauerstoff, so sinkt das Potential, steigt aber nach einigen Minuten wieder auf den alten Wert. Rührt man die Lösung, ohne Luftsauerstoff in Berührung mit den Elektroden kommen zu lassen, so ändert sich das Potential nicht, sofern Gleichgewicht bereits eingetreten war. Wenn man nun die Portion Flüssigkeit herausnimmt, und sie sofort durch eine neue Portion derselben Lösung ersetzt, so stellt sich das Gleichgewicht innerhalb zehn Minuten ein, während es mehrere Stunden dauern würde, falls man die entleerte Elektrode längere Zeit an der Luft stehen lässt. Diese Erscheinung ist auf Luftsauerstoff zurückzuführen. Das Gleichgewicht stellt sich, wenn in Berührung mit Luft, nach sechs bis acht Stunden ein, und das Potential bleibt konstant. Nach vier Tagen habe ich keine Änderung nachweisen können.

Mechanismus des Vorgangs an der Elektrode.

Wie schon erwähnt wurde, ist es prinzipiell gleich, welchen der Vorgänge ($J_2 - J'$; $J_2 - JO'_3$; $J_2 - JO'$ usw.) man der Potentialbildung zugrunde legt, oder ob man etwa eine primäre O_2-Beladung nach dem Schema $4\,HJO_3 \rightleftarrows 2\,J_2 + 5\,O_2 + 2\,H_2O$ oder $2\,HJO_3 \rightleftarrows 2\,HJ + 3\,O_2$ annimmt usw. Wenn alle Gleichgewichte sich momentan herstellen,

[1]) In den Fällen $MnO_4' + 8\,H^{\cdot} + 5(-F) \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O$ und $CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} + 3(-F) \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$ scheint dies nicht der Fall zu sein. Peters, Diese Zeitschr. **26**, 193 (1898); Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **29**, 396 (1902); Crotogino, Zeitschr f. anorg. Chem. **24**, 225 (1900); Tower, Diese Zeitschr. **32**, 566 (1900); Nernst und Sand, Diese Zeitschr. **48**, 601 (1904).

so fehlt jedes Mittel zur Unterscheidung, von welchen Stoffen das Potential abhängt, wenn aber eins sich langsam herstellt, so kann man primäre und sekundäre Vorgänge unterscheiden.

Unsere Elektrode zeigt sich nun sehr empfindlich gegen Konzentrationsänderungen. Fügt man z. B. zu einer im Gleichgewicht stehenden Elektrode ein Tröpfchen konzentrierter Salpetersäure, so steigt das Potential mit einem Sprung. Hat man anderseits das Gleichgewicht, d. h. Konstanz der Elektrode, in einer jodfreien Jodsäurelösung erreicht und fügt eine Spur Kaliumjodid hinzu, so sinkt das Potential momentan. Ist die Jodsäurelösung etwa molar oder $^1/_{10}$-mol., so ändert sich ihre Konzentration nicht durch das Hinzufügen von der Spur Jodkalium, wohl aber wird Jod in Freiheit gesetzt, und dessen Konzentrationserhöhung bewirkt das Sinken des Potentials.

Diese Versuche zeigen nun, dass die Elektrode auf Wasserstoffion und Jod reagiert. Ferner zeigt die Tatsache, dass das Hinzufügen von Jodkalium in den Fällen, in denen Sättigung an Jod besteht, keine Änderung des Potentials zustande bringt, dass wir es nicht mit einer Jodionelektrode zu tun haben. Wäre dies der Fall, so müsste das Potential auf Jodion reagieren, und da, wie Burchard[1]) zeigt, die Reaktion zwischen Jodsäure und Jodion nicht momentan zu Ende läuft, müsste das Hinzufügen von Jodkalium die Jodionkonzentration sehr stark ändern. Dies müsste einen grossen Unterschied im Potential zustande bringen, das ist aber in der Tat nicht der Fall. Die Trijodionbildung findet momentan statt und ändert die Überlegung nicht. Aus diesen Tatsachen darf man schliessen, dass Jodion hier keine Rolle spielt. Es hat den Anschein, als ob in diesem Falle Jodsäure direkt zu Jod reduziert wird.

Das „normale elektrolytische Potential" der Jodionjodelektrode.

Um nun die Gleichgewichtskonstante zu berechnen, müssen wir nach den Formeln (A), (B) und (C) entweder ${}_0\varepsilon_B$ oder ${}_0\varepsilon_C$ bestimmen. Die Jodjodionelektrode ist schon von Crotogino[2]) bei 25° gemessen worden. Folgende Tabelle zeigt seine Resultate, aus denen ${}_0\varepsilon_C$ berechnet worden ist. In Spalte 1 stehen die Volumina der Lösung, in welchen ein Mol. Jodkalium enthalten war. Die Lösung war mit Jod gesättigt, wobei nach Noyes und Seidensticker[3]) Trijodkalium und Jodkalium mit grosser Annäherung gleiche Konzentrationen haben. In Spalte 2

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 796 (1888).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 250 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **27**, 357 (1898); Jakowkin, Diese Zeitschr. **20**, 19 (1896).

stehen die Jodkaliumkonzentrationen in den gesättigten Jodlösungen. Zieht man die Dissociationsbeeinflussung in Betracht, so bekommt man unter der Annahme gleicher Dissociation des Jodkaliums und des Trijodkaliums die Dissociation und die Konzentration des Jodions, die in den Spalten 3 und 4 gegeben sind. In Spalte 5 stehen die von Crotogino bei 25° gefundenen Potentialdifferenzen gegen die Normalkalomelelektrode, die um 0·564 zu vergrössern sind, um die Werte $\varepsilon_{J_2-J'}$ auf den absoluten Nullpunkt bezogen zu geben; diese stehen in Spalte 6. In Spalte 7 stehen die Werte von ${}_o\varepsilon_C$, also die normale elektromotorische Kraft der Elektrode $J_2 - J'$ nach der Formel:

$$\varepsilon_x = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2}$$

berechnet und auf den absoluten Nullpunkt bezogen. In den Spalten 8, 9 und 10 stehen die Werte, die ich durch Wiederholung von Crotoginos Messungen gefunden habe. Ich habe die Jodionjodelektrode bei 25° gegen die Normalkalomelelektrode bei 18° gemessen, und um die Werte in Spalte 8 auf den absoluten Nullpunkt zu bringen, müssen wir sie um 0·560 vergrössern, wie es in Spalte 9 gemacht worden ist. Die Jodkonzentration ist wie früher zu 0·001342 Molen pro Liter genommen worden.

Tabelle 25.

Jodionjodelektrode. $\varepsilon_x = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(J_2)}{(J')^2}$ bei 25°.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
$V = KJ$ ursprünglich	Konzentr. KJ	$\alpha KJ = \alpha KJ_3$	Konzentr. des Jodions	*Crotogino*			*Sammet*		
				ε Kette	$\varepsilon_{J_2-J'}$	${}_o\varepsilon_C$	ε Kette	$\varepsilon_{J_2-J'}$	${}_o\varepsilon_C$
1	0·5	0·772	0·3864	0·279	0·843	0·905	0·283	0·843	0·905
2	0·25	0·794	0·1984	0·295	0·859	0·903	0·300	0·860	0·904
4	0·125	0·815	0·1018	0·313	0·877	0·904	0·316	0·876	0·903
16	0·03125	0·841	0·02627	0·351	0·915	0·909	0·354	0·914	0·908
64	0·00782	0·923	0·00723	0·391	0·955	0·913	—	—	—
256	0·00195	0·965	0·00188	0·432	0·996	0·920	—	—	—
1024	0·000488	0·984	0·000480	0·473	1·037	0·927	—	—	—

Aus obiger Tabelle berechnet sich der Mittelwert für das normale elektrolytische Potential der Jodionjodelektrode bei 25° zu:

$$\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905 \text{ Volt},$$
$$\text{m. a.} \pm 0{\cdot}002,$$
$$\text{M. A.} \pm 0{\cdot}001.$$

In den Fällen, in denen die Jodionkonzentration klein wird oder sich der Konzentration des freien Jods nähert, findet eine Abweichung von der Formel statt, was nach den Versuchen von Jakowkin auch zu erwarten ist. Diese zeigen, dass bei verdünnten, mit Jod gesättigten Jodkaliumlösungen die Konstanten für das Trijodkaliumgleichgewicht nicht so gut miteinander stimmen wie in den Fällen, in denen Jodion grössere Konzentrationen hat. Bei Bildung des Mittelwerts sind deshalb die letzten drei Zahlen von Crotogino vernachlässigt worden. Haber[1]) hat den Wert von ${}_0\varepsilon_C$ aus den Messungen von Crotogino zu $-0{\cdot}94$ berechnet, diese Zahl liegt etwa 40 Millivolt höher als der Wert, den ich berechnet habe. Da Haber keine Zahlen angibt, kann nichts weiter über den Wert $-0{\cdot}94$ gesagt werden; es muss irgendwo ein Fehler in seiner Rechnung vorgekommen sein. Der oben berechnete Mittelwert von $\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905$ ist als richtig angenommen worden.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den elektromotorischen Messungen.

Da die normalen elektromotorischen Kräfte ${}_0\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905$ und ${}_0\varepsilon_{J_2-JO_3'} = +1{\cdot}454$ bekannt sind, kann die Gleichgewichtskonstante nach der Formel (6):

$$ {}_0\varepsilon_C - {}_0\varepsilon_A = \frac{RT}{5} \ln \frac{(H')^6 . (JO_3') . (J')^5}{(J_2)^3} $$

berechnet werden.

$$ +0{\cdot}905 - 1{\cdot}454 = -0{\cdot}549 = \frac{0{\cdot}0590}{5} \log K $$

$$ -\log K = +46{\cdot}525 \text{ oder } \log K . 10^{+46} = 1{\cdot}475 $$

$$ K_{25^0} = 0{\cdot}30\,(\pm 0{\cdot}12) . 10^{-46}. $$

Es besteht also vollständige Übereinstimmung[2]) mit dem Wert:

$$ K_{25^0} = 0{\cdot}28 . 10^{-46}, $$

der auf chemischem Wege gefunden wurde.

Aus Gleichung (5) lässt sich nun der Wert für ${}_0\varepsilon_B$ berechnen, da ${}_0\varepsilon_C$ und K bekannt sind.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 1044 (1901).

[2]) Mit dem Wert ${}_0\varepsilon_{J_2-J'} = -0{\cdot}94$ von Haber findet man den Wert $K = 0{\cdot}28 . 10^{-43}$. Der Wert von K ist, wie man sieht, empfindlich gegen Fehler in den normalen elektromotorischen Kräften. Ein Fehler von einem Millivolt in einer der letztern bedingt einen Fehler von 20% in dem Wert von K.

$$ {}_0\varepsilon_C - {}_0\varepsilon_B = \frac{RT}{6} \ln K, $$

$$ 0{\cdot}905 - {}_0\varepsilon_B = \frac{0{\cdot}059}{6} \log 0{\cdot}25.10^{-46}, $$

$$ {}_0\varepsilon_B = 1{\cdot}363 \text{ Volt}. $$

Eine Zusammenstellung aller drei „normalen elektrolytischen Potentiale" ist folgende:

$$ {}_0\varepsilon_{J_2 - JO_3'} = 1{\cdot}454 \text{ Volt} $$
$$ {}_0\varepsilon_{J' - JO_3'} = 1{\cdot}363 \quad „ $$
$$ {}_0\varepsilon_{J_2 - J'} = 0{\cdot}905 \quad „ $$

Das Gleichgewicht zwischen Bromsäure und Bromwasserstoffsäure.

Genau so wie bei Jodsäure ist versucht worden, das Bromsäuregleichgewicht mittels Silberbromid und Bromsäure herzustellen. Es hat sich aber gezeigt, dass die Bromionkonzentration in einer gesättigten Silberbromid-Silberbromatlösung so klein ist, dass die Säurekonzentration, die nötig ist, um auch bei kleiner Br_2-Konzentration das Gleichgewicht herzustellen, nicht erreicht werden kann. Schüttelt man Silberbromat mit überschüssigem Brom in Wasser, so bildet sich Silberbromid und Bromsäure[1]), und wird der Versuch in einem geschlossenen Gefäss ausgeführt, so merkt man immer beim Öffnen einen erheblichen Überdruck. Ist die Öffnung klein, so dass das Gas langsam herausströmen kann, so kann nachgewiesen werden, dass das Gas ein glühendes Holzstückchen zum Brennen bringt, gleichzeitig mit dem Öffnen bemerkt man eine Wolkenbildung in dem Gefäss. Es kann sein, dass BrO_2 hier eine Rolle spielt. Die Reaktion verläuft allerdings nicht nach einem einfachen Schema, und das Gleichgewicht lässt sich nicht erreichen, da die Säurekonzentration, die nötig ist, etwa dreimal molar sein müsste, was mit Bromsäure nicht erzielt werden kann. Blei- und Quecksilbersalze sind wiederum zu leicht löslich, und die Säurekonzentration in diesen Fällen verschwindend klein und nicht nachweisbar. Die Konstante dieses Gleichgewichts konnte deshalb auf chemischem Wege nicht ermittelt werden. Aus den Schüttelversuchen, bei denen als Bodenkörper einerseits $PbBr_2$ und $Pb(BrO_3)_2$, anderseits $AgBr$ und $AgBrO_3$ verwendet wurden, ergab sich, dass die Konstante zwischen den Grenzen 10^{-31} und 10^{-39} liegen muss, wie auch weiter unten gefunden wurde. Wie man sieht, ist es nur einem Zufall zu danken, dass bei Jodsäure

[1]) Dieses findet man auch in den Lehrbüchern als eine Darstellungsmethode für Bromsäure.

die Silbersalze Löslichkeiten gehabt haben, bei denen das Gleichgewicht innerhalb eines messbaren Gebietes gefallen ist.

Bestimmung der normalen elektrolytischen Potentiale der Bromsäure—Bromelektrode.

Das Gleichgewicht lässt sich aber genau so wie bei 25° durch elektromotorische Messungen bestimmen. Man hat wieder die drei Gleichungen:

$$Br_2 + 6H_2O \rightleftarrows 2BrO_3' + 12H^{\cdot} + 10(-F), \quad (A)$$

$$Br' + 3H_2O \rightleftarrows BrO_3' + 6H^{\cdot} + 6(-F), \quad (B)$$

$$2Br' \rightleftarrows Br_2 + 2(-F), \quad (C)$$

aus denen die drei elektrolytischen Potentiale gegeben sind:

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} \cdot (BrO_3')^2}{(Br_2)}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_B + \frac{RT}{6} \ln \frac{(H^{\cdot})^{6} \cdot (BrO_3')^2}{(Br')} \quad (8)$$

$$\varepsilon_{El-Fl} = {}_o\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(Br_2)}{(Br')^2}. \quad (9)$$

Die Elektroden (7) und (9) sind gemessen worden; aus den Zahlen können die Gleichgewichtskonstante und der Wert ${}_o\varepsilon_B$ berechnet werden. Für diese Messungen ist dasselbe Gefäss gebraucht worden wie für die Jodsäuremessungen. Die Versuche mit Elektrode (4) sind mit Bromsäure-Bromlösungen ausgeführt worden, die an Brom gesättigt waren. Das Gefäss war während des Versuchs vollständig geschlossen. Die Kette war aufgebaut nach dem Schema:

$$Br_2 - HBrO_3 \overset{\vdots}{\underset{a}{\vdots}} KCl\,\frac{n}{x} - KCl\,\frac{n}{1}\,HgCl.Hg,$$

im Zwischengefäss befand sich eine Lösung von KCl, die gleich konzentriert war in bezug auf $K^{\cdot}$-Ion wie die Bromsäure in bezug auf $H^{\cdot}$-Ion; das Potential an der Berührungsfläche a kann wieder wie bei dem früher besprochenen Versuche berechnet werden.

Folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der Resultate; unter ε_x steht die E. M. K. der oben beschriebenen Kette mit den Werten beider Elektroden, deren Mittel in der nächsten Spalte steht; unter $\varepsilon_{\text{Berührungsfläche}}$ das Potential an der Berührungsfläche a; unter ${}_o\varepsilon_A$ das elektrolytische Potential nach der Formel (4) berechnet; unter $\varepsilon_{Br_2-BrO_3'}$ (berechnet) die Werte der Elektrode $Br_2 - BrO_3'$, die mit Hilfe derselben Formel (4) und des Mittelwertes von ${}_o\varepsilon_A$ berechnet worden sind; unter $\varepsilon_{Br_2-BrO_3'}$

(gefunden) die für die Elektrode $Br_2 — BrO_3'$ aus der E. M. K. der Kette experimentell gefundenen Werte. Die Werte ${}_0\varepsilon_A$ und $\varepsilon_{Br_2 - BrO_3'}$ sind auf den absoluten Nullpunkt bezogen, die Kalomelelektrode als $\varepsilon_{Hg - KCl\frac{n}{n}} = + 0{\cdot}560$ angenommen.

Tabelle 26.

$$\varepsilon_z = {}_0\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H')^{12} . (BrO_3')^2}{(Br_2)} \text{ bei } 25°.$$

Br_2 gesättigt bei 25° = 0·2125 Molen pro Liter[1]).

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Konzentr. der $HBrO_3$	Konzentr. des $H' = BrO_3'$	ε_z	ε_z Mittelwert	ε Berührungsfläche	${}_0\varepsilon_A$ $Br_2 — BrO_3'$	ε $Br_2 — BrO_3'$ (gefunden)	ε $Br_2 BrO_3'$ (berechnet)	Unterschied
1·0	0·670	a. 1·164 b. 1·165						
1·0	0·670	a. 1·164 b. 1·163	1·164	0·031	1·765	1·755	1·754	— 0·001
1·0	0·670	a. 1·165 b. 1·163						
0·10	0·0874	a. 1·087 b. 1·089						
0·10	0·0874	a. 1·086 b. 1·085	1·087	0·031	1·761	1·678	1·681	+ 0·003
0·10	0·0874	a. 1·088 b. 1·087						
0·01	0·0093	a. 1·009 b. 1·011						
0·01	0·0093	a. 1·009 b. 1·010	1·010	0·031	1·764	1·601	1·601	± 0·000
0·01	0·0093	a. 1·012 b. 1·011						
0·001	0·00099	a. 0·930 b. 0·929						
0·001	0·00099	a. 0·931 b. 0·930	0·929	0·031	1·764	1·520	1·520	± 0·000
0·001	0·00099	a. 0·931 b. 0·928						

Mittelwert ${}_0\varepsilon_{Br_2 — BrO_3'}$ = **1·764** Volt.
M. A. ± 0·001

Wie obige Tabelle zeigt, ist der Wert für ${}_0\varepsilon_A$ in den verschiedenen Konzentrationen ganz konstant. Auch in diesem Fall ist also eine Elektrode vorhanden, deren Potential von der Wasserstoffionkonzentration

[1]) Jakowkin, Diese Zeitschr. **20**, 20—25 (1896).

sowie den Konzentrationen der andern beteiligten Ionen quantitativ von der Formel abhängt:

$$\varepsilon_x = {}_0\varepsilon_A + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} . (BrO_3')^2}{(Br_2)}.$$

Diese Elektrode stellt sich viel langsamer ein wie die Jodsäure—Jodelektrode, zeigt sich ihr aber insofern gleich, als sie sofort auf Wasserstoffion und freies Brom reagiert. Zusatz von kleinen Spuren von Bromkalium ist auch ohne Einfluss auf das Potential, sobald aber eine merkliche Menge hineinkommt, sinkt das Potential und fängt dann wieder zu steigen an. „Steigen" bezeichnet hier wie früher, dass die Elektrode stärker oxydierend wird.

Das Potential der Bromion-Bromelektrode.

Um die Gleichgewichtskonstante berechnen zu können, muss man entweder ε_0 für Bromion-Brom oder Bromion-Bromsäure kennen. Es ist die Bromion-Bromelektrode gemessen worden. Die Messungen wurden in demselben Gefässe wie die andern ausgeführt, und als Flüssigkeiten dienten Lösungen von Bromkalium mit bestimmten Br_2-Zusätzen. Wie bereits bekannt ist, besteht in einer Brom-Bromkaliumlösung ein Gleichgewicht nach dem Schema:

$$KBr_3 \rightleftarrows KBr + Br_2,$$

für das die Gleichgewichtskonstante schon von Jakowkin[1]) und Roloff[2]) mit genügender Übereinstimmung gemessen worden ist. Mit gesättigter Bromlösung zeigt:

$$K = \frac{(KBr).(Br_2)}{(KBr_3)}$$

keine Konstanz, ein Resultat, das auf Entstehung von höhern Bromiden zurückzuführen ist. Bei kleinem Br_2-Gehalt zeigt sich K aber genügend konstant, und Jakowkin fand Werte zwischen 0·061 und 0·066 bei 25°. Als mittlerer Wert kann:

$$K = 0{\cdot}063$$

angenommen werden.

Die Versuche sind mit Br_2-Konzentrationen ausgeführt worden, bei denen die Konstante als 0·063 angenommen werden konnte. Es wurden normale, $^1/_2$-normale und $^1/_{10}$-normale Lösungen von Bromkalium mit wechselndem Bromgehalt verwendet. Zuerst wurde die Lösung mit dem kleinsten Bromgehalt in das Elektrodengefäss ge-

[1]) Diese Zeitschr. **13**, 539 (1894) und **20**, 19 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. **13**, 341 (1894).

bracht und bis zur Konstanz gemessen. Gleich nach der letzten Messung wurde eine Portion herausgenommen und durch KJ und $Na_2S_2O_3$ ihr Bromgehalt bestimmt. Dann wurden ein paar Tröpfchen flüssiges Brom[1]) in die Lösung, die sich in dem Elektrodengefäss befand, gegossen und tüchtig geschüttelt; nach Einstellung der Elektrode wurde der Bromgehalt in gleicher Weise wie vorher bestimmt und so fort, bis der Bromgehalt ausserhalb des Gebietes gestiegen war, in dem die Konstante 0·063 gilt. Das Elektrodengefäss war während des Versuchs vollständig geschlossen. Das Potential stellt sich nach 10—15 Minuten ganz konstant ein. Während der Messungen wurde die Elektrode von Zeit zu Zeit geschüttelt und in den Bromkonzentrationen, mit denen hier gearbeitet worden ist, hat sich keine Abhängigkeit des Potentials vom Schütteln gezeigt, wie sie Börricke[2]) für gesättigte Bromlösungen gefunden hat.

Folgende Tabelle zeigt die Resultate dieser Versuche. ε ist nach der Gleichung:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon + \frac{RT}{2} \ln \frac{([a-b+x]\,\alpha)^2}{x}$$

berechnet worden. In Spalte 1. steht die ursprüngliche Konzentration des Kaliumbromids, in der Formel mit a bezeichnet, in Spalte 2. die gesamte titrierte Konzentration des freien Broms $C_{KBr_3+Br_2}$, oben mit b bezeichnet; in Spalte 3. die Konzentration des freien Broms beim Gleichgewicht C_{Br_2} (mit x bezeichnet); in Spalte 4. die Bromidkonzentration nach dem Hinzufügen von Brom, die nach obigen Bezeichnungen $a-(b-x)$ sein muss (da die Dissociationsgrade von KBr_3 und KBr einander gleich gesetzt werden können, so wird nach Jakowkin:

$$K = \frac{(a-[b-x])\,x}{b-x} = 0{\cdot}063,$$

wo x[3]) allein unbekannt ist). In Spalte 5. ist der Dissociationsgrad[4]) α des Kaliumbromids gegeben; in Spalte 6. die Bromionkonzentration $[a-b+x]\,\alpha$; in Spalte 7. das gegen die Normalkalomelelektrode gemessene Potential, die Kalomelelektrode ist bei 18° und die Brom-

[1]) Das Brom war, um es möglichst rein zu erhalten, aus gereinigtem Bromkalium und Kaliumbromat hergestellt.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 66 (1905).

[3]) $x = -\frac{1}{2}(a-b+0{\cdot}063) + \sqrt{0{\cdot}063\,b + \left(\frac{a-b+0{\cdot}063}{2}\right)^2}$.

[4]) Da KBr und KBr_3 gleichzeitig Elektrolyten von gleicher Stärke sind, so ist der Dissociationsgrad im Gemische gleich und so gross, wie er jedem Salze allein bei der gleichen Kaliumkonzentration zukommen würde.

Bromionelektrode bei 25° gehalten worden, unter a und b stehen die Werte der einzelnen Elektroden in dem Gefäss; in Spalte 8. steht der Mittelwert von ε_x aus Spalte 7. berechnet; in Spalte 9. der Wert für ε_0 auf den absoluten Nullpunkt gerechnet, die Kalomelelektrode als $\varepsilon_{Hg-KCl\,\frac{n}{n}} = +0{\cdot}560$ genommen. Alle Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 27.

Bromionbromelektrode bei 25°.

$$\varepsilon_x = {}_0\varepsilon_C + \frac{RT}{2} \ln \frac{(Br_2)}{(Br')^2}.$$

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
a	b $(KBr)+(Br_2)$	x (Br_2)	$a[b-x]$ (KBr)	α	$(a-[b-x])\alpha$ (Br')	ε_x	ε_x Mittel	${}_0\varepsilon_0$
1·0	0·03715	0·00215	0·9650	0·75	0·7238	a. 0·743 b. 0·743	0·743	1·374
1·0	0·1015	0·00680	0·9053	0·75	0·6791	a. 0·758 b. 0·756	0·757	1·371
1·0	0·1950	0·0132	0·8182	0·75	0·6137	a. 0·771 b. 0·770	0·770	1·373
1·0	0·2060	0·0148	0·8088	0·75	0·6060	a. 0·767 b. 0·767	0·767	1·369
0·5	0·04575	0·00545	0·4597	0·79	0·3632	a. 0·772 b. 0·770	0·771	1·372
0·5	0·0960	0·0125	0·4165	0·79	0·3290	a. 0·785 b. 0·784	0·785	1·372
0·1	0·01210	0·00490	0·0928	0·87	0·08074	a. 0·807 b. 0·808	0·807	1·371
0·1	0·0345	0·0151	0·0806	0·87	0·07012	a. 0·827 b. 0·825	0·826	1·372
0·1	0·03685	0·0163	0·08940	0·87	0·0778	a. 0·826 b. 0·823	0·824	1·371
0·1	0·0672	0·0329	0·0657	0·87	0·05716	a. 0·838 b. 0·839	0·839	1·370

Mittelwert 1·371 Volts.
M. A. ±0·0005.

Die Elektrode ist auch von Börricke[1]) gemessen worden, der den Wert 1·377 bei 25° gefunden hat, in völliger Übereinstimmung mit dem oben gefundenen Wert. Börricke hat α ein wenig verschieden genommen von den Werten, die ich angenommen habe, dies bewirkt einen Unterschied. Als endgültiger Mittelwert ist:

$${}_0\varepsilon_{Br_2-Br'} = 1{\cdot}373$$

angenommen worden.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 69 (1905), Tabelle 9.

Berechnung der Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $6H^{\cdot} + BrO_3' + 5Br' \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$.

Da wie beim Jodversuche die normalen elektrolytischen Kräfte ${}_0\varepsilon_A$ und ${}_0\varepsilon_C$ bekannt sind, lässt sich aus den Gleichungen (7) und (8) berechnen:

$$ {}_0\varepsilon_C - {}_0\varepsilon_A = \frac{RT}{5} \ln K, $$

wo K die Gleichgewichtskonstante bedeutet.

$$ K = \frac{(H^{\cdot}) . (BrO_3') . (Br')^5}{(Br_2)^3}. $$

Führt man die Rechnung aus, so wird:

$$ 1{\cdot}373 - 1{\cdot}764 = -0{\cdot}391 = \frac{0{\cdot}059}{5} \log K $$

$$ -\log K = 33{\cdot}14 \text{ oder } \log K . 10^{-34} = 0{\cdot}86 . $$

$$ K_{25^0} = 0{\cdot}73\,(\pm 0{\cdot}21) . 10^{-33}. $$

Aus den Gleichungen (8) und (9) findet man:

$$ {}_0\varepsilon_C - {}_0\varepsilon_B = \frac{RT}{6} \ln K, $$

woraus, da ${}_0\varepsilon_C$ und K jetzt bekannt sind, der Wert für ${}_0\varepsilon_B = 1{\cdot}698$ Volt berechnet werden kann.

Vergleich der Konstanten für alle drei Halogene bei 25°.

Es ist nun von Interesse die verschiedenen Konstanten für Chlor, Brom und Jod zu vergleichen und die Reihenfolge zu beachten. Die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht $6H^{\cdot} + 5Cl' + ClO_3' = 3Cl_2 + 3H_2O$ ist aus Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen von Sand[1]) berechnet worden, desgleichen mittels dieser Konstante der Wert der normalen elektrolytischen Kräfte. Allerdings liegen Sands Messungen sehr weit vom Gleichgewicht entfernt, und der Wert für die Gleichgewichtskonstante ist stark extrapoliert und entsprechend unsicher. Die Konstanten bei 25° sind:

$$ K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 . (JO_3') . (J')^5}{(J_2)^3} = 0{\cdot}245 . 10^{-46}, $$

$$ K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 . (BrO_3') . (Br')^5}{(Br_2)^3} = 0{\cdot}73 . 10^{-33}, $$

$$ K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 . (ClO_3') . (Cl')^5}{(Cl_2)^3} = 0{\cdot}59 . 10^{-11}. $$

Wie die Konstanten zeigen, wirkt Jodsäure stärker oxydierend als

[1]) Diese Zeitschr. **50**, 465 (1904).

Bromsäure und Bromsäure stärker wie Chlorsäure, auch ist der Unterschied zwischen Bromsäure und Chlorsäure viel grösser als zwischen Jodsäure und Bromsäure.

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte ε_0 gegeben. Die Werte der letzten Spalte sind aus den Messungen E. Müllers[1]) und Sands[2]) berechnet. Die Zahlen der mittlern Zeile sind in derselben Weise wie auf Seite 676 berechnet.

${}_0\varepsilon_{J_2 - JO_3'} = 1{\cdot}454;$	${}_0\varepsilon_{Br_2 - BrO_3'} = 1{\cdot}746;$	${}_0\varepsilon_{Cl_2 - ClO_3'} = 1{\cdot}81.$
${}_0\varepsilon_{J' - JO_3'} = 1{\cdot}362;$	${}_0\varepsilon_{Br' - BrO_3'} = 1{\cdot}698;$	${}_0\varepsilon_{Cl' - ClO_3'} = 1{\cdot}79.$
${}_0\varepsilon_{J_2 - J'} = 0{\cdot}905;$	${}_0\varepsilon_{Br_2 - Br'} = 1{\cdot}337;$	${}_0\varepsilon_{Cl_2 - Cl'} = 1{\cdot}68.$

Die Reihenfolge ist Jod, Chlor, Brom.

Anhang.

Wie schon gesagt worden ist, lässt sich das Gleichgewicht mit Jod in einer gesättigten Borsäureboratlösung herstellen, in der die Wasserstoffionkonzentration aus vielen Versuchen mittels einer Wasserstoffelektrode zu $6{\cdot}5 . 10^{-7}$ gefunden worden ist. Gesättigte Borsäurenatriumboratlösungen sind gebraucht worden, weil sie einfach herzustellen sind, und die Wasserstoffionkonzentration sehr klein ist, wobei auch, da Borsäure und Natriumborat als Bodenkörper vorhanden waren, diese kleine Wasserstoffionkonzentration konstant gehalten wurde. Die Resultate, die bei den Versuchen das Jodsäuregleichgewicht herzustellen erhalten worden sind, zeigen keine Konstanz, ausserdem sind sie alle zu gross, etwa von der Ordnung 10^{-33} statt 10^{-46}. Diese scheinbare Anomalie lässt sich aber leicht erklären, da später das Vorhandensein von unterjodiger Säure nachgewiesen wurde. Dies ist hier nicht in Betracht gezogen worden, und die Titriermethoden, die angewandt wurden, gaben deshalb unbrauchbare Zahlen.

Nach einer Überlegung von Förster und Müller[3]) läge anscheinend hier gerade der Fall vor, in dem die Bedingungen erfüllt sind, unter denen eine Lösung von unterjodiger Säure bestehen kann. Die Autoren zerlegen die Reaktion zwischen Jod und Hydroxyl in die drei Vorgänge:

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 158 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **48**, 601 (1904). Die Berechnung der E. M. K., die Sand selbst ausführt, enthält einige Fehler und ergibt einen um etwa 70 Millivolt zu kleinen Wert.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 921 (1902).

$$J_2 + OH' \rightleftarrows HJO + J', \quad (1)$$
$$HJO + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O, \quad (2)$$
$$JO' + 2HJO = JO_3' + 2H' + 2J. \quad (3)$$

Unterjodige Säure ist um so beständiger, je kleiner die JO'-Konzentration wird, und die JO'-Konzentration wird um so kleiner sein, je mehr OH' sich vermindert; in einer sehr schwachen Säurelösung sollte daher unterjodige Säure am beständigsten sein. Diese Theorie zeigt auch, dass in einer schwach sauren Lösung die Jodatbildung langsam sein muss, da in diesem Fall JO' sehr klein ist. Dies ist in der Tat auch bestätigt worden, und es scheint der Fall vorzuliegen, bei dem das Gleichgewicht $J_2 + OH \rightleftarrows HJO + J'$ bestimmt werden kann. Da dieses Gleichgewicht sich sehr rasch einstellt, und die Jodatbildung sehr langsam ist, so kommt diese nur für eine Korrektion in Betracht. Schüttelt man eine gesättigte Borsäureboratlösung nur ein- oder zweimal mit etwas Jod, so bildet sich schon unterjodige Säure, welche sich durch die Entfärbung von Indigo oder die Zersetzung von H_2O_2 nachweisen lässt, während es mehrere Stunden dauert, bis sich merkliche Mengen von Jodat nachweisen lassen.

Hat sich das Gleichgewicht hergestellt, so befinden sich in der Lösung J_2, J_3', J', HJO und JO_3', von deren jedem die Konzentration bestimmt werden muss, wenn das Gleichgewicht berechnet werden soll. Einmal wird eine Portion, nach Hinzufügen eines Überschusses von Jodkalium, mit Thiosulfat titriert, wobei $2J_2 + 2J_3' + 2HJO$ in Äquivalenten Jod bestimmt wird. Fügt man kein Jodkalium hinzu, so wird nicht alles HJO mit titriert und ein zu kleiner Wert gefunden, wie schon früher von Förster und Gyr[1]) gezeigt worden ist. KJ verschiebt ja das Gleichgewicht $J_2 + OH' = J' + HJO$ von rechts nach links. Dieselbe Portion wird nun, nachdem sie zu Ende titriert worden ist, mit H_2SO_4 angesäuert und das durch JO_3' in Freiheit gesetzte J_2 titriert. Eine neue Portion wird von vornherein mit KJ und H_2SO_4 behandelt und titriert, wobei immer das Resultat gleich der Summe der beiden soeben bestimmten sein sollte; dies war auch immer der Fall. Das gesamte in Lösung gegangene Jod ($= J_2 + J_3' + J' + JOH + JO_3'$) wird dadurch bestimmt, dass eine Portion in saurer Lösung mit schwefliger Säure reduziert wird, der Überschuss von SO_2 wird dann durch $KMnO_4$ entfernt, welches auch zur gleichen Zeit das Jodion zu J_2 oxydiert. Vor Hinzufügen von $KMnO_4$ muss CCl_4 vorhanden sein, um das durch $KMnO_4$ entstehende Jod zu entfernen. Durch die $KMnO_4$-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 1 (1903).

Farbe erkennt man, wenn alles Jodion oxydiert ist. Die Lösung wird zweimal mit CCl_4 gewaschen und das Jod in der CCl_4-Lösung titriert, wobei $2J_2 + 2J_3' + J' + HJO + HJO_3$ bestimmt wird. Diese Methode ist ziemlich ausführlich geprüft worden und kann als eine bequeme Methode dienen, um Gesamtjod in Gemischen zu bestimmen. Berücksichtigt man die Löslichkeit des Jods und das Trijodiongleichgewicht, so sind alle Konzentrationen berechenbar; die Versuche ergaben für $K = (HJO)(J').(H^{\cdot}):(J_2)$ Werte in der Nähe von 10^{-8}—10^{-10}. Aus folgenden Gründen konnten keine genauen Bestimmungen ausgeführt werden.

Da die Lösung von Borsäureborat sehr stark schäumt, ist zu erwarten, dass die Löslichkeit des Jods nicht dieselbe ist wie in Wasser, und es ist versucht worden, die Löslichkeit, sowie die Konstante $K = \frac{(KJ).(J_2)}{(KJ_3)}$ zu bestimmen. Da die unterjodige Säure eine direkte Bestimmung verhindert, kann man die Änderung der Löslichkeit mit zunehmender Jodionkonzentration graphisch darstellen und die Kurve auf Null extrapolieren. Wird eine Borsäureboratlösung mit Jod eine halbe Stunde geschüttelt, so wird nach der obigen Methode gefunden, dass sich mehr Jodion gebildet hat, als die stöchiometrischen Verhältnisse verlangen. Das stöchiometrische Verhältnis ist durch die Bildung von Jodat und unterjodige Säure bestimmt: für jedes Mol Jodat, welches entsteht, müssen 5 Mole Jodion entstehen nach der Gleichung $3J_2 + 3H_2O = 5J' + JO_3' + 6H^{\cdot}$, und für jedes Mol unterjodige Säure muss 1 Mol Jodion entstehen nach der Gleichung $J_2 + H_2O = HJO + J' + H^{\cdot}$; denn da ein Teil des Jodions in Trijodion übergeht, so wird die gesamte Jodionkonzentration durch die Summe des freigebliebenen Jodions und des Trijodions gegeben, und es muss:

$$J_3' + J' = HJO + 5HJO_3$$

sein, nach dem soeben erwähnten stöchiometrischen Verhältnis. Die Jodatkonzentration wird ohne weiteres bestimmt, wie oben beschrieben, und man findet dann den Wert für:

$$J_3' + J' - HJO = 5HJO_3. \qquad (1)$$

Der Titer für das gesamte in Lösung gegangene Jod gibt den Wert, in Äquivalenten ausgedrückt:

$$2J_2 + 2J_3' + HJO + J' + HJO_3,$$

wovon nach Abzug von HJO_3, durch Titer 2 bestimmt, und $2J_2 + 2[J_3'] + 2HJO$, im ersten Titer bestimmt, wieder der Wert für:

$$J_3' + J' - HJO = 5HJO_3 \qquad (2)$$

erhalten wird, der sich aus direkten Bestimmungen ergibt. Es ist dieser Wert grösser gefunden worden als der durch Gleichung (1) berechnet wurde. Das heisst, dass mehr Jodion, bzw. Trijodion entsteht, als die stöchiometrischen Verhältnisse verlangen. Der Unterschied zwischen den beiden Werten nach (1) und (2) wird immer kleiner und kleiner, je länger die Mischung geschüttelt wird, d. h. mit zunehmender Jodionkonzentration nähert sich der gefundene Wert (2) dem, der das stöchiometrische Verhältnis nach (1) verlangt. Lässt man den Versuch noch länger gehen, oder, was auf dasselbe herauskommt, wird die Jodionkonzentration von vornherein vergrössert durch Zusatz von Natriumjodid, so kehrt sich die Reaktion um, und es wird in diesem Fall zu wenig Jodion gefunden. Das heisst, der nach Gleichung (2) gefundene Wert ist geringer als nach Gleichung (1) berechnet wird. Je grösser die Jodionkonzentration genommen war, desto grösser war der Verlust an Jodion, desto grösser war der Unterschied zwischen (1) und (2). Diese Tatsachen sind bei einer ganzen Reihe von Versuchen gefunden worden. Es ist ferner in den Fällen schwacher Konzentration des Jodions gefunden worden, dass man dasselbe Resultat bekommt, wenn die Versuche im luftleeren Raume ausgeführt werden; dies besagt, dass in diesem Falle das Resultat nicht etwa auf Luftsauerstoff zurückzuführen ist. In den Fällen, in denen Jodion grösser ist, in denen also ein Verlust an Jodion stattfindet, ist es nicht unbedingt festgestellt worden, dass im luftleeren Raum kein Verlust mehr stattfindet; dieser ist allerdings sehr klein und ganz bedeutend geringer als bei Gegenwart von Luftsauerstoff. Es kann sein, dass man hier in der Nähe des Gleichgewichts:

$$(O_2) + 2(H_2O) + 4(J') \rightleftarrows 4(OH') + 2(J_2)$$

arbeitet.

Es sind also verschiedene interessante Fragen aufgetaucht, die gelöst werden müssen, ehe das Jodatgleichgewicht in Borsäureboratlösung bestimmt werden kann.

Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten Resultate dieser Arbeit lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

I. 1. Das Gleichgewicht

$$6H^{\cdot} + JO_3' + 5J' \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$$

liegt in sauern Lösungen bei analytisch nicht nachweisbaren Konzentrationen von Jodat, resp. Jodion, d. h. praktisch vollständig auf der rechten Seite der obigen Gleichung. In alkalischen Lösungen dagegen

liegt es praktisch vollständig auf der linken Seite der Gleichung also bei Jodkonzentrationen, die unterhalb der analytischen Bestimmbarkeit liegen. Durch Verwendung einer Lösung, die gleichzeitig mit Borsäure und Natriumborat gesättigt ist, erhält man ein Medium mit sehr kleiner, aber konstanter und (elektromotorisch) bestimmbarer $H^{\cdot}$-Ionkonzentration. In dieser Lösung stellt sich das obige Gleichgewicht bei analytisch messbaren Konzentrationen von JO_3', J' und J_2 ein. Zu qualitativen Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten ist dieses Hilfsmittel nicht ohne weiteres geeignet, weil nebenbei auch die Gleichgewichte:

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows J' + H^{\cdot} + HJO$$

und:

$$4J' + H_2O + O_2 \rightleftarrows 4OH' + 2J_2$$

zur Geltung kommen. Für das Unterjodigesäuregleichgewicht ergibt sich die Konstante etwa in der Gegend von 10^{-8} und 10^{-10} liegend.

2. Durch einen andern Kunstgriff lässt sich das Jodatgleichgewicht auf chemischem Wege quantitativ bestimmen. Wenn man als Jodid das schwerlösliche AgJ, dessen Löslichkeitsprodukt bekannt ist, verwendet, so bleibt die Jodionkonzentration stets so klein, dass beim Gleichgewicht die Konzentrationen von JO_3' $H^{\cdot}$ und J_2 analytisch leicht messbar sind. Es wurden Schüttelversuche gemacht, bei denen AgJ und $AgJO_3$ als feste Bodenkörper zugegen waren. Wie leicht ersichtlich, ist in diesem Falle das Konzentrationsverhältnis von JO_3' zu J' konstant. Das Löslichkeitsprodukt von $AgJO_3$ wurde ad hoc bestimmt (s. w. u.). Das Gleichgewicht stellt sich bei 25° in ca. 7 Wochen praktisch identisch von beiden Seiten ein; bei 60° in etwa vier Tagen.

Bei 25° ergaben sich folgende Werte:

Variabel	Konstant	K
nichts	$H^{\cdot} = JO_3'$, J_2 gesättigt	$0{\cdot}25 \cdot 10^{-46}$
$H^{\cdot}$, JO_3', J', wo $H^{\cdot} > JO_3'$	J_2 gesättigt	$0{\cdot}26 \cdot 10^{-46}$
$H^{\cdot}$, JO_3', J', wo $H^{\cdot} > JO_3'$	J_2 gesättigt	$0{\cdot}46 \cdot 10^{-46}$
$H^{\cdot} = JO_3'$, J' und J_2	nichts	$0{\cdot}33 \cdot 10^{-46}$
$H^{\cdot}$, JO_3' J', J_2, wo $H^{\cdot} > JO_3'$	nichts	$0{\cdot}26 \cdot 10^{-46}$

Hieraus ergibt sich als endgültiger Mittelwert aller Bestimmungen für die Konstante:

$$K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 \cdot (JO_3') \cdot (J')^5}{(J_2)^3} = 2{\cdot}8\,(\pm\,0{\cdot}3) \cdot 10^{-47}.$$

Dieser Wert ist aus 37 Versuchen berechnet worden, bei denen $(H^{\cdot})$ in einem Intervall von 1 : 15; (JO_3') von 1 : 20; (J') von 1 : 17; (J_2) von 1 : 67 variiert wurde.

3. Aus 15 Versuchen bei 60°, bei denen $(H^{\cdot})$ in einem Intervall von 1 : 5; (JO_3') von 1 : 5 und (J') von 1 : 6 variiert wurde, ergab sich als Mittelwert für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_{60^0} = 5{\cdot}2\,(\pm 0{\cdot}7)\,.\,10^{-42}.$$

4. Thomsen bestimmte die Wärmetönung der Reaktion $HJO_3 + 5\,HJ + Ag = 3\,J_2\,(\text{fest}) + Ag$ zu 833 Kal. Da die molare Lösungswärme des Jods (s. w. u.) $= -63{\cdot}7$ Kal. beträgt, so ergibt sich hieraus für die Wärmetönung der Bildung von gelöstem Jod aus Jodat und Jodid der Wert + 642 Kal. Aus obigen Gleichgewichtskonstanten berechnet sich:

$$+\,683\,(\pm 13)\text{ Kal.}$$

5. Es wurde ferner bei 25° die E.M.K. der Kette gemessen:

$$Pt\,(JO_3', H^{\cdot}, J_2) - (J_2 - J')\,Pt.$$

In dieser Kette findet derselbe Vorgang (Oxydation von Jodion durch Jodat zu Jod) statt, der dem untersuchten Gleichgewicht zugrunde liegt. Die E.M.K. dieser Kette ergab sich zu 0·549 (± 0·0013) Volt. Hieraus lässt sich die Gleichgewichtskonstante zu:

$$K_{25^0} = 3{\cdot}0\,(\pm 1{\cdot}2)\,.\,10^{-47}$$

berechnen.

6. Die obige Kette wurde nicht direkt gemessen, sondern es wurden beide Elektroden mit der Kalomelnormalelektrode verglichen. Es wurde ε_o aus der Formel:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} - \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{10}\ln\frac{(H^{\cdot})^{12}\,.\,(JO_3')^2}{(J_2)}$$

gefunden zu:

$$\varepsilon_o = 1{\cdot}454\,(\pm 0{\cdot}0008)\text{ Volt.}$$

Dieser Mittelwert ist aus 64 Versuchen gefunden worden, bei denen $(H^{\cdot})$ wie 1 : 1000; (JO_3') wie 1 : 1000; (J_2) wie 1 : 100 variierten; ausserdem wurden mehrere unabhängige Platinelektroden für die Messung benutzt.

Diese Elektrode ist der erste Fall, bei dem die E.M.K., wie von der Theorie verlangt, von der Konzentration dreier verschiedener Stoffe quantitativ abhängt.

7. Der Wert von ε_o in der Formel:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} - \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{2}\ln\frac{(J_2)}{(J')^2}$$

wurde auf Grund von Messungen Crotoginos, die zum Teil nachgeprüft wurden, gefunden zu:

$$\varepsilon_o = +\,0{\cdot}905\,(\pm 0{\cdot}001)\text{ Volt.}$$

II. Hilfsbestimmungen.

Zur Berechnung der Ionenkonzentrationen und gegenseitigen Dissociationsbeeinflussungen usw. in den obigen Versuchen war es erforderlich, einige Leitfähigkeiten und Löslichkeiten neu zu bestimmen.

8. Es wurde die Löslichkeit von Jod in Wasser bei 25° bestimmt und mit den Werten von Jakowkin, resp. Noyes und Seidensticker verglichen.

Jakowkin:	Noyes und Seidensticker:	Sammet:
0·001337	0·001342	0·001341

Bei 60° ergab sich aus vier Versuchen der Wert 0·004160. Hieraus ergibt sich die molare Lösungswärme des Jods zu — 63·7 Kal.

9. Die Löslichkeit von AgJ bei 60° wurde elektromotorisch in $^1/_1$-norm. und $^1/_{10}$-norm. KJ-Lösung bestimmt. Der Mittelwert aus sechs Versuchen für die Löslichkeit in reinem Wasser ist:

$$L_{60°} = 1{\cdot}08\,(\pm\,0{\cdot}04).\,10^{-7}.$$

Mit Hilfe der Löslichkeit von $0{\cdot}97.\,10^{-8}$ und der Fällungswärme von 266 Kal. (nach Thomsen) berechnet sich die Löslichkeit bei 60° zu $1{\cdot}03.\,10^{-7}$ in vollständiger Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen Wert.

10. Die Löslichkeit von $AgJO_3$ bei 25 und 60° wurde nach derselben Methode bestimmt, und zwar in $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-mol. KJO_3-Lösung. Aus sieben Versuchen bei 25° ergab sich die Wasserlöslichkeit:

$$L_{25°} = 2{\cdot}16\,(\pm\,0{\cdot}03).\,10^{-4}.$$

Aus fünf Versuchen bei 60° ergab sich:

$$L_{60°} = 6{\cdot}54\,(\pm\,0{\cdot}03).\,10^{-4}.$$

Böttger fand durch Leitfähigkeitsmessungen bei 20° den Wert $1{\cdot}52.\,10^{-4}$. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Fällungswärme von $AgJO_3$ zu 125 Kal.

11. Es wurden die Leitfähigkeiten gemessen von Natriumjodat bei 25 und 60° in Verdünnungen von 2—16 Litern; Jodsäure bei 60° in Verdünnungen von 2—12 Litern; Salpetersäure bei 25 und 60° in Verdünnungen von 0·5—16 Litern; Bromsäure bei 25° in molarer, 0·1- und 0·01-mol. Lösungen.

12. Die Konzentration von $H^{\cdot}$-Ion einer mit Borsäure und Natriumborat gesättigten Lösung bei 25° wurde elektromotorisch mittels einer Wasserstoffelektrode bestimmt. Aus sechs Versuchen ergab sich der Mittelwert:

$$(H^{\cdot}) = 6{\cdot}54\,(\pm\,0{\cdot}1).\,10^{-7}.$$

III. Das Gleichgewicht.

$$6\,H^{\cdot} + BrO_3' + 5\,Br' \rightleftarrows 3\,Br_2 + H_2O.$$

13. Die Konstante dieses Gleichgewichts konnte auf chemischem Wege nicht ermittelt werden.

Es wurde die E.M.K. der Kette:

$$Pt\,(H^{\cdot}, BrO_3', Br_2) - (Br_2 - Br')\,Pt$$

bei 25° gemessen und zu:

$$0{\cdot}393\,(\pm\,0{\cdot}001)\text{ Volt}$$

gefunden, woraus sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 25°:

$$K_{25^0} = \frac{(H^{\cdot})^6 . (BrO_3') . (Br')^5}{(Br_2)^3} = 7{\cdot}3 \pm (2{\cdot}1) . 10^{-34}$$

berechnen lässt.

14. Die obige Kette wurde nicht direkt bestimmt, sondern es wurden beide Elektroden einzeln mit der Kalomelnormalelektrode verglichen. Der Wert ε_o in der Formel für die Bromsäurebromelektrode:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} - \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{10} \ln \frac{(H^{\cdot})^{12} . (BrO_3')^2}{Br_2}$$

wurde bestimmt zu: $\varepsilon_o = 1{\cdot}764\,(+\,0{\cdot}001)$ Volt.

Dieser Wert wurde aus 21 Versuchen ermittelt, bei denen $(H^{\cdot})$ und (BrO_3') im Verhältnis 1 : 1000 variiert wurden.

15. Der Wert von ε_o in der Formel für die Brombromionelektrode:

$$\varepsilon_{\text{Elektrode}} - \varepsilon_{\text{Tropfelektrode}} = \varepsilon_o + \frac{RT}{2} \ln \frac{(Br_2)}{(Br')^2}$$

wurde bei 25° bestimmt zu:

$$\varepsilon_o = 1{\cdot}371\,(\pm\,0{\cdot}0005)\text{ Volt.}$$

Es wurden 20 Versuche gemacht, bei denen (Br') wie 1 : 11; (Br_2) wie 1 : 6 variierten. Bei der Berechnung wurde die Tribromionbildung berücksichtigt. Der gefundene Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert 1·372 Volt, den kürzlich Börricke fand.

IV. Vergleich der Halogene.

Kürzlich ist von Sand die Konstante der entsprechenden Chloratchlorchloriongleichgewichte aus den beiden inversen Reaktionsgeschwindigkeiten extrapoliert worden. Die Gleichgewichtskonstanten für die drei Halogene sind bei 25°:

$$K_{ClO_3', Cl', Cl_2} = 5{\cdot}9 . 10^{-12}$$
$$K_{BrO_3', Br', Br_2} = 7{\cdot}3 . 10^{-34}$$
$$K_{JO_3', J', J_2} = 2{\cdot}8 . 10^{-46}.$$

In der folgenden Tabelle ist eine Zusammenstellung der elektromotorischen Kräfte gegeben. Die Werte der ersten Spalte sind der Abhandlung von Sand entnommen. Die mittlere Zeile ist in bekannter Weise aus der ersten und dritten berechnet.

$\varepsilon_{ClO_3'-Cl_2} = 1{\cdot}81$	$\varepsilon_{BrO_3'-Br_2} = 1{\cdot}764$	$\varepsilon_{JO_3'-J_2} = 1{\cdot}454$
$\varepsilon_{ClO_3'-Cl'} = 1{\cdot}79$	$\varepsilon_{BrO_3'-Br'} = 1{\cdot}698$	$\varepsilon_{JO_3'-J'} = 1{\cdot}362$
$\varepsilon_{Cl_2-Cl'} = 1{\cdot}68$	$\varepsilon_{Br_2-Br'} = 1{\cdot}372$	$\varepsilon_{J_2-J'} = 0{\cdot}905$

Sämtliche Zahlen gelten für 25° und sind auf den Ostwaldschen Nullpunkt bezogen.

An dieser Stelle ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Professor Dr. Luther für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Hilfe bei ihrer Ausführung meinen besten Dank auszusprechen. Ebenso sei es mir gestattet, Herrn Professor Dr. Ostwald meinen aufrichtigsten Dank für die vielfachen Anregungen auszusprechen, die ich während meines Studiums durch ihn erhalten habe.

Bemerkung[1]).

Von

C. Tanret.

In seiner im Heft vom 9. Juli dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung: „Über die Umlagerung zwischen einigen isomeren Glukosederivaten und die Mutarotation der Zuckerarten" scheint Herr C. A. Jungius völlig meine letzten Untersuchungen zu übersehen. Ich bitte an diese erinnern zu dürfen.

Wenn ich seinerzeit[2]) an die Existenz dreier Modifikationen der multirotierenden Zucker geglaubt habe, so ist dem heute nicht mehr so. In meiner Abhandlung: „Über die Umwandlungen multirotierender Zucker", die am 20. März 1905 im Bulletin de la Société chimique de Paris erschienen ist, habe ich experimentell festgestellt, dass diejenige Zuckerform, deren Drehungsvermögen im Wasser erhalten bleibt (und die ich ε-Form zu benennen vorschlug), nicht in demselben Sinne eine molekulare Modifikation ist wie die Modifikationen α und β, sondern dass sie aus einem Gleichgewichtsgemische besteht, dessen Gleichgewicht von Temperatur und Konzentration bestimmt wird. Durch schnelle Kristallisation übersättigter Lösungen konnte ich diese ε-Form der Glukose, Galaktose und Laktose zerlegen in α-Zucker, die sich abschieden, und in β-Zucker, die in den Mutterlaugen zurückblieben. Beide wurden polarimetrisch bestimmt. Ferner habe ich dargetan, wie man aus der ε-Form nach Belieben α- oder β-Zucker zur Kristallisation bringen kann.

Die neue Annahme der Form ε gestattete mir die Erklärung der Kristallisation von α-Glukose sowohl aus übersättigter Lösung im geschlossenen Gefässe, wie an freier Luft. In diesem letzten Falle kristallisiert die α-Glukose, da die β-Glukose etwa fünfmal löslicher ist als sie, in dem Masse, wie das Lösungsmittel verdunstet; die freigewordene β-Glukose geht in α-Glukose über, und zum Schlusse kristallisiert alles als α-Glukose.

Ich möchte hinzufügen, dass die letzten Drehungsvermögen der β-Zucker, die ich erhalten habe, sind: für Glukose $[\alpha]_D = +19^0$ (oder vielmehr $> 19^0$), für Galaktose $[\alpha]_D = +51^0$, für Laktose $[\alpha]_D = +34{\cdot}2^0$.

[1]) Übersetzt von K. Drucker.

[2]) Bull. Soc. Chim. **13**, 728—735 (1895); **15**, 195—205 und 349—361 (1896).

Über eine Modifikation des Beckmannschen Siedeapparates.

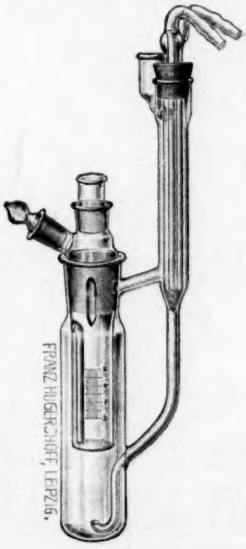
Von

E. Rupp.

(Mit 1 Figur im Text.)

Dank der unübertrefflichen Bemühungen von E. Beckmann ist die Apparatur zur Bestimmung von Molekulargrössen nach der Gefrier- und Siedepunktsmethode zu einer Vollkommenheit gediehen, die prinzipiell Neuem wohl kaum mehr Spielraum bietet, aber doch vielleicht Modifikationen am Bestehenden gestattet, die sich aus persönlichen Gesichtspunkten des einzelnen ergeben.

In diesem Sinne ist nachstehend beschriebenes Modell der Annahme entsprungen, dass es vielfach wünschenswert erscheinen mag, bei Bestimmungen in den neuen Beckmannschen Siedeapparaten, wie sie in Band **40** und **44** dieser Zeitschrift beschrieben wurden, die Lösungsmittelmenge nicht allein durch Volumenmessung, sondern auch durch direkte Wägung, wie beim Landsbergerschen und Landsberger-Lehnerschen Apparat[1]) ermitteln zu können.



Hierzu war es erforderlich, das „Siederohr" aus der Verschmelzung mit dem „Siedemantel" zu lösen und die akzessorischen Bestandteile des Apparats entsprechend umzuordnen.

Die beistehende Figur lässt leicht erkennen, wie dies erreicht wurde. Das mit seitlichem Tubus für die Substanzeinfüllung und einer Schliffmanchette für das Thermometer versehene Siederohr ist mittels Schliffs in den Siedemantel einsetzbar und kommuniziert durch eine weite Lochbohrung und ein an das Schliffstück des Siedemantels angeschmolzenes

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1105.

Verbindungsrohr mit dem vertikal stehenden Luftkühler. Im Luftkühler befindet sich durch einen Kork verschiebbar festgehalten der Innenkühler für Wasser. Je nachdem man nun das konisch angeschliffene Ende des Innenkühlers auf dem Luftkühler aufstehen lässt oder nur 1—2 mm hochschiebt, hat man es in der Hand, sämtliches Kondensat wieder in das Siederohr zurückzuführen oder in den Siedemantel hinabfliessen zu lassen.

Da es hierzu nur einer geringfügigen Hebung oder Senkung, aber keiner Drehung des Innenkühlers bedarf, ist ein Knicken der Wasserschläuche völlig ausgeschlossen.

Angenehm bemerkbar macht sich diese Anordnung auch dadurch, dass bei der Zurückleitung des im Kühler kondensierten Lösungsmittels in das Siederohr der Quecksilberfaden des Thermometers kaum die sonst häufig auftretende oszillierende Unruhe zeigt; dieweil in dem vom Siederohr zum Kühler führenden Verbindungsstück die aufsteigenden Dämpfe und das niederrinnende Kondensat auf engem Raume sich begegnen, findet ein weitgehender Temperaturausgleich statt, infolgedessen jenes sehr bedeutend vorgewärmt wieder im Siederohr anlangt. Naturgemäss muss wohl darauf geachtet werden, dass das Lumen des Verbindungsstückes auch nicht zu eng bemessen ist, um eine Stauung von Dampf und Flüssigkeit zu vermeiden.

Endlich ist noch zu bemerken, dass in die Schlifffläche des Siederohres eine Rille eingefalzt ist, welche durch entsprechende Drehung des letztern dem Kühler gegenübergestellt werden kann, so dass der Siedemantel in direkte Verbindung mit dem Kühler gesetzt ist. Mag daher auch nach erfolgter Bestimmung, bzw. Thermometerablesung noch ein Nachsieden im Siedemantel statthaben, so gelangen diese Dämpfe doch nicht mehr in das Siederohr.

Die Ausführung einer Bestimmung gestaltet sich in diesem Apparate wie folgt:

In den Siedemantel füllt man ca. 40 ccm Lösungsmittel ein, setzt dann das ein für allemal mit dem Thermometer auf einer guten Apothekerwage tarierte Siederohr derart in den Siedemantel, dass Kühler und Siederohr durch die Bohrung in Verbindung stehen. Zur Bestimmung des Lösungsmittelsiedepunktes erhitzt man nun mit freier Flamme über einer Asbestpappe, welche im Zentrum eine 3—4 cm weite, mit einem Stückchen Drahtnetz belegte Lochung hat, und destilliert in üblicher Weise so viel Lösungsmittel in das Siederohr hinein, bis die Quecksilberkugel des zuvor entsprechend eingestellten Thermometers von Flüssigkeit bedeckt ist. Je nach Umständen wird man dabei den Wasser-

kühler mit seiner Spitze auf dem Kühlmantel aufstellen oder etwas heben, um die im Kühler kondensierte Flüssigkeit in das Siederohr, bzw. den Siedemantel zurückzuleiten.

Nach Festlegung des Siedepunktes entfernt man die Heizquelle, schneidet durch Senken des Wasserkühlers den Siedemantel von der Aussenatmosphäre ab und drückt so die gesamte Lösungsmittelmenge aus dem Siederohr in den Siedemantel zurück. Nun wird die Substanz durch den seitlichen Tubus oder auch wohl durch den Thermometerdurchlass in das Siederohr eingeführt, worauf man von neuem das Lösungsmittel zur Substanz in geeigneter Menge und wohl zumeist bei gehobenem Kühler mit Ablauf nach dem Siedemantel zu destilliert. Im Momente des Ablesens fasst man das Siederohr an seinem seitlichen Tubus, dreht es um 45°, so dass die Rille im Schliff, bzw. der Siedemantel mit dem Kühler kommuniziert, und kein Lösungsmittel mehr zur Substanz destilliert. Schliesslich wird dann auch noch die Flamme entfernt und zur Herstellung des Aussendruckes im Siederohr der Tubusstöpsel auf den vorhandenen Durchstich eingestellt. Unbedingt notwendig ist letzteres indes nicht, da dieser Ausgleich sich auch durch den Siedemantel vollzieht, der infolge der Rillenstellung durch den Kühler mit der Aussenluft verbunden ist. Es kann nun die Lösungsmittelmenge je nach Belieben mit Hilfe der Millimeterteilung des Siederohres oder nach dem Erkalten durch eine erneute Wägung festgestellt werden. Zur Vornahme der letztern wird man dem Siederohr nebst Thermometer mit Hilfe eines durchbohrten breiten Korkes oder eines Aluminiumfusses der Bender- und Hobeinschen Kaliapparate Standfestigkeit verleihen. Gedenkt man eine Serienbestimmung zu machen, so wird man mit Zugrundelegung des eben ermittelten Volumens oder Gewichtes eine weitere Substanzmenge in das Siederohr verbringen und selbiges mit gelüftetem Tubusstöpsel derart in den Mantel einsetzen, dass die Rille im Schliff mit dem Kühler kommuniziert. Nun wird von neuem angeheizt, und wenn das Lösungsmittel im Mantel lebhaft siedet, der Tubusstöpsel abgedreht und Verbindung vom Siederohr zum Kühler hergestellt.

Einige Belegversuche seien in der nachfolgenden Tabelle angeführt.

	S	*L*	*A*	*K*	Gefunden *M*	Berechnet *M*
Sulfonal in Benzol	0·402 g	9·85 g	0·46	26·7	236	228
Salicylsäure in Alkohol	0·401 g	10·2 g	0·337	11·5	134	138
Borsäure in Wasser	0·402 g	11·1 g	0·33	5·18	57	62

So repräsentiert der Apparat eine Verbindung der modernen Beckmannschen Konstruktionen mit dem Landsbergerschen Apparat; dort kleine Lösungsmittelmenge, hier die geschätzte Eigenschaft einer direkten Wägbarkeit der Lösungsmittelmenge.

Wie leicht einzusehen, sind bei vorliegendem Modelle durch Lüftung des Kühlers Siedemantel und Siederohr gleichzeitig mit der Aussenluft verbindbar, so dass unfreiwillige Entleerungen aus letzterm in erstern kaum vorkommen können. Der Kühler vermag hier infolge seiner Anordnung die Funktion eines Bodentubus mit zu übernehmen, auf welchen seiner kleinen Unliebsamkeiten wegen mit Preisgabe seiner sonstigen Vorteile jetzt vielfach verzichtet wird.

Die Zerlegbarkeit dieses Modells kommt einer erleichterten Reinigungs- und Trocknungsmöglichkeit sehr zu gute.

Das Anfertigungsrecht hat die Firma F. Hugershoff in Leipzig übernommen, welche mit den inne zu haltenden Abmessungen der einzelnen Bestandteile genau vertraut ist.

Marburg, Pharmazeutisch-chemisches Institut.

Die Schmelz-, Siede- und Dampfkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol, und die Schmelzkurven der Gemische von Diphenylamin und Phenanthren.

Von

J. v. Narbutt.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Einleitung.

Das Tatsachenmaterial, derartige Kurven betreffend, ist nicht sehr reichhaltig, weshalb mir Herr Privatdozent A. Bogojawlensky vorschlug, für einige Substanzenpaare solche Kurven zu realisieren.

Gleich am Anfang des experimentellen Teils meiner Arbeit erschien eine Abhandlung von F. M. Jaeger[1]): „Über molekulare und kristallographische Symmetrie von stellungsisomeren Benzolabkömmlingen" und ein Nachtrag zu ihr[2]), in welcher er interessante Betrachtungen über die Beziehungen zwischen der kristallographischen Symmetrie der sechs isomeren Tribromtoluole und ihren realisierten Schmelzkurven in den binären Gemischen anstellt.

Substanzen.

Infolgedessen entschloss ich mich auch, mit Isomeren zu arbeiten, und wählte dazu die isomeren Bromnitrobenzole. Die Substanzen wurden von C. A. F. Kahlbaum-Berlin bezogen, und nach mehrfacher Reinigung schmolz die Orthoverbindung bei 38·50°, die Metaverbindung bei 52·56° und die Paraverbindung bei 124·92°; die Schmelzpunkte der beiden ersten Isomeren sind hier niedriger gefunden worden, als von

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. und Mineralogie **38**, 555 (1904).
[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. und Mineralogie **39**, 170 (1904).

andern Autoren angegeben, doch liess sich eine weitere Erhöhung der Schmelzpunkte nicht erreichen.

Schmelzpunktsbestimmungen.

Begonnen wurde mit den Schmelzpunktsbestimmungen. In ein Reagensglas wurde eine abgewogene Menge Substanz (Genauigkeit der Wägung $\pm 0{\cdot}0003$ g) geschüttet, ein Thermometer und ein ringförmiger Rührer eingesteckt. Das Reagensglas wurde in einem andern, weitern mittels eines Korkes festgehalten, so dass beider Wandungen durch eine Luftschicht und den Kork voneinander isoliert waren. Dann wurde das Ganze in ein Flüssigkeitsbad eingetaucht. Über 70° wurde Glycerin benutzt, wobei die Temperaturschwankungen $\pm 0{\cdot}5°$ betrugen; unter 70° Wasser; hier waren die Schwankungen kleiner, etwa $\pm 0{\cdot}1°$. Um die Substanz zu schmelzen, wurde das innere Reagensglas herausgenommen und vorsichtig über einer Spiritusflamme erwärmt, dabei vermied man möglichst eine zu grosse Überhitzung. Nun wurde das Reagensglas wieder hineingeschoben, der Rührer in Bewegung gesetzt und nach einiger Zeit mit den Ablesungen begonnen (alle Viertelminuten). Zuerst unterkühlte sich die Mischung, resp. die reine Substanz, dann begann die Kristallisation, und zugleich fing das Quecksilber im Thermometer zu steigen an, oder einige Zeit auf einem Punkt zu verweilen. Da die Unterkühlungen zuweilen beträchtlich waren, so wurde sehr oft ein allzu niedriger Schmelzpunkt gefunden. Um dieses zu vermeiden, wurde ein anderes Mal bei der zuletzt beobachteten Schmelztemperatur geimpft, der Schmelzpunkt notiert und dieses Verfahren fortgesetzt, bis keine Erhöhung mehr stattfand. Dann wurde das Mittel aus den zwei letzten Beobachtungen (sie differierten um ca. $\pm 0{\cdot}02°$) als Schmelztemperatur angenommen. — Die Temperatur des Bades wurde etwa 5° niedriger als die Schmelztemperatur gehalten.

Bei grossen Konzentrationen wurde zur Kontrolle noch so verfahren, dass das Reagensglas mit der Substanz direkt ins Bad gesetzt, die Temperatur langsam erhöht und der Inhalt des Reagensglases bis auf einen winzigen Kristall geschmolzen wurde; danach wurde die Temperatur des Bades wieder langsam erniedrigt und das Wachsen des Kristalls beobachtet. Diese Prozedur ist recht unbequem ausführbar (die Beobachtungen stimmten immerhin befriedigend), und es ist besser, nach der Alexejeffschen Methode zur Bestimmung der Löslichkeit zu arbeiten. Im folgenden sind die Konzentrationsbestimmungen des Dampfes nach ihr gemacht worden.

Die Zusammensetzung der Mischungen wurde in der Weise ver-

ändert, dass zu der einmal abgewogenen Menge Substanz A berechnete Mengen von B hinzugefügt wurden, bis der Prozentgehalt an B auf 45—55 % stieg. Dann wurde umgekehrt zur reinen Substanz B von A hinzugefügt. Die Menge der zuerst abgewogenen Substanz betrug im Falle von Bromnitrobenzolmischungen etwa 15 g, im Falle von Diphenyl- + Phenanthrengemischen etwa 10 g; zum Schluss war das Gewicht der Gemische 30 g, resp. 20 g. — Da die Substanzen ein wenig flüchtig sind (es setzten sich Nadeln an den Wandungen ab), so wurden zuletzt die Reagensgläschen (ihr Gewicht war bekannt) mit Inhalt gewogen, um den Verlust an Substanz zu konstatieren. Es zeigten sich so geringe Unterschiede, dass keine merklichen Konzentrationsstörungen stattgefunden haben konnten.

Die Temperaturen wurden an Thermometern (in $^1/_5{}^0$ geteilt) aus Jenaer Glas, die mit in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt korrigierten verglichen worden waren, abgelesen; die erforderlichen Korrektionen wurden selbstverständlich gemacht.

Siedepunktsbestimmungen.

Die Siedetemperaturen wurden im Beckmannschen Siedeapparat ermittelt. Da die Substanzen hoch sieden, so wurde das untere Ende der Röhre des bekannten Apparats in einem kleinen Luftbade erhitzt und der obere Teil durch einen gläsernen Mantel vor Wärmeverlust geschützt. Ein ruhiges Sieden ermöglichte eine 3—4 cm hohe Schicht Glasperlen. Ein kleines Thermometer, dessen Faden vollständig im Dampf sich befand, tauchte mit der Kugel in die Flüssigkeit ein; die Ablesungen geschahen mit der Lupe jede Minute, sobald die Flüssigkeit zu sieden begonnen hatte. — Wenn die Temperatur nach dem Beginn des Siedens im Laufe von 5—6 Minuten sich nicht änderte, wurde die Flamme etwas vergrössert, danach verkleinert usw., bis sich zum Schluss eine Temperatur eingestellt hatte, die im Laufe von 10—15 Minuten konstant blieb. Diese Temperatur wurde als Siedetemperatur notiert. Jeder Versuch dauerte etwa 30 Minuten und endete mit einer Ablesung am Barometer. — Die Konzentrationsänderungen wurden wie oben bewerkstelligt.

Dampfkonzentrationsbestimmungen.

Zur Bestimmung der Konzentration des Dampfes wurden jedesmal ca. 50 g eines Gemisches von bekanntem Prozentgehalt genommen und aus einem Destillierkölbchen etwa 2 g abdestilliert. Zur Gewinnung dieser Menge benötigte man etwa 25—30 Minuten. Dann war anzu-

nehmen, dass die Flüssigkeit und der Dampf im Gleichgewicht gewesen waren. Der Siedepunkt stieg dabei um ungefähr 0·1°. Nach beendigter Destillation fand eine Barometerablesung statt.

Das Destillat wurde in kleinen, dünnen, an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen aufgefangen, und zum Schluss wurden diese auch am andern Ende zugeschmolzen.

Der Prozentgehalt an beiden Komponenten wurde durch Schmelzpunktsbestimmungen ermittelt, da die Schmelzkurven bekannt waren. Die Bestimmungen wurden nach der von Alexejeff gegebenen Methode[1]) ausgeführt. Die Röhre mit der Substanz wurde in ein Bad gebracht (Wasser, resp. Glycerin), welches bis ca. 42° bis $\pm$ 0·02 konstant erhalten werden konnte, darüber bis $\pm$ 0·06, und hier senkrecht an einer horizontalen Achse befestigt, welch letztere sich drehte, so dass der Inhalt des Röhrchens gut umgerührt wurde. Die Temperatur des Bades wurde durch starkes Rühren möglichst gleichmässig erhalten.

Die Bestimmungen wurden folgendermassen ausgeführt: die Temperatur des Bades wurde langsam erhöht, bis die Schmelze vollständig klar war, dann ein wenig erniedrigt und konstant erhalten. Das Röhrchen wurde herausgenommen, an der Luft abgekühlt, bis sich Kristalle gebildet hatten, und dann wieder hineingesteckt. Die Kristalle verschwanden allmählich wieder, und wenn nur noch einige winzige nachgeblieben waren, wurde die Temperatur um 0·02 bis 0·06° erniedrigt. Wenn bei dieser Temperatur noch ein Teil der übriggebliebenen Kristalle verschwand, so wurde sie noch weiter erniedrigt, bis schliesslich die Kristalle zu wachsen begannen. Damit war der Schmelzpunkt annähernd bestimmt. Um ihn genau zu erhalten, wurde die ganze Prozedur (sie war durch den Vorversuch wesentlich erleichtert) mit einem einzigen Kristallsplitterchen und mit längern Zeitintervallen wiederholt (5—10 Minuten wurde nach jeder Temperaturerniedrigung die Temperatur des Bades konstant gehalten). Sehr bald kam man dann zu einer Temperatur, bei der Kristall und Lösung sich im Gleichgewicht befanden: wenn man sie ein wenig erhöhte, verkleinerte sich der Kristall, im entgegengesetzten Fall wuchs er. Das Mittel wurde als Schmelzpunkt notiert. — Die Gemische überhitzten sich zuweilen recht stark, trotz langsamer Erhöhung der Temperatur, so dass die Temperatur, bei der die Schmelze zum ersten Male klar wurde, von der wahren Schmelztemperatur sich unterschied (bis zu 1°). Am meisten war dieses in den sehr konzentrierten Lösungen, aus denen die hoch schmelzende Komponente (Parabromnitrobenzol) auskristallisieren musste, zu bemerken.

[1]) Ann. Chim. Phys. **28**, 305 (1886).

Nur bei den Mischungen aus Ortho- und Metabromnitrobenzol wurde etwas anders verfahren. Denn hier kristallisierte die klare Schmelze nicht mehr, und bei starker Unterkühlung (bis $-25°$) trübte sich die Flüssigkeit nur. Hier wurde die Temperatur des Klarwerdens der Schmelze als Schmelzpunkt notiert; bei diesen Isomeren konnte das geschehen, da keine Überhitzung stattfand, wie Kontrollversuche ergaben.

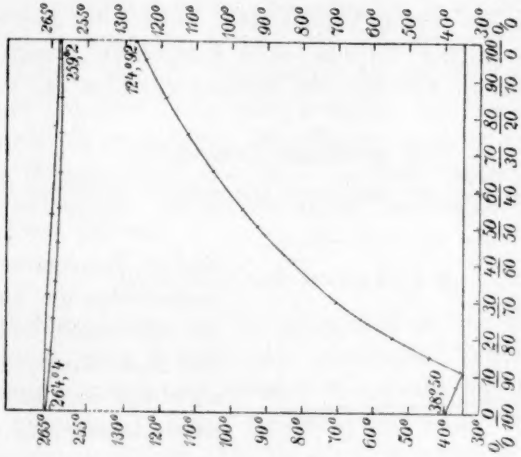


Fig. 2. Nr. 2. Ortho- + Parabromnitrobenzol.

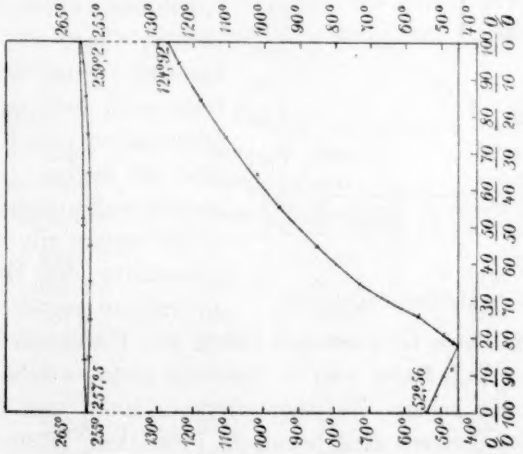


Fig. 1. Nr. 1. Meta- + Parabromnitrobenzol.

Da zwischen den einzelnen Versuchen der Siedepunktsbestimmungen und Dampfkonzentrationsbestimmungen der Luftdruck sich änderte, so mussten Korrektionen eingeführt und alle erhaltenen Daten auf 760 mm

Druck umgerechnet werden. Dazu wurden die Tabellen von J. M. Crafts[1]), und zwar die Angaben für Brombenzol benutzt. Die grösste Differenz zwischen den Siedepunkten der Isomeren beträgt (Ortho- und Metabromnitrobenzol) 6·9°; wenn man nun für diese Differenz und die beobachtete grösste Abweichung vom normalen Barometerstande die Korrektion berechnete, so war sie $< 0{\cdot}013$; in den andern Fällen noch geringer. Daher konnte man, da die Siedepunkte der Mischungen zwischen denen der reinen Komponenten liegen, die Korrektionen so ausrechnen, als ob nur die eine reine Komponente zugegen gewesen wäre. Diese letztern Korrektionen betrugen zuweilen ca. 1°.

Die erhaltenen Diagramme.

Nun wollen wir die erhaltenen Diagramme betrachten (Fig. 1, 2, 3).

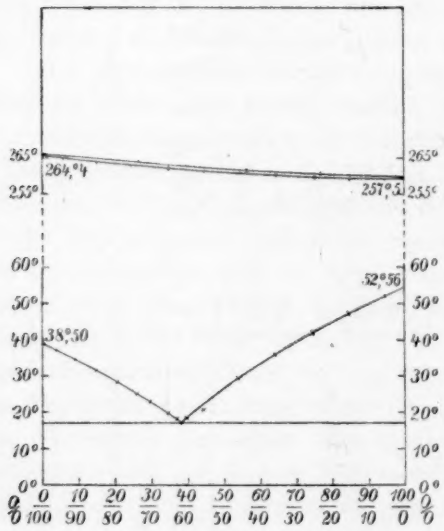


Fig. 3.
Nr. 3. Ortho- + Metabromnitrobenzol.

Auf der vertikalen Achse sind die Temperaturen, auf der horizontalen die Konzentrationen abgetragen. In allen Fällen sind Molekülprozente (die hier allerdings identisch mit den Gewichtsprozenten sind) gemeint. Ausserdem kann man noch so berechnen, dass die Konzentration der einen Komponente von 0—1 steigt, wie das später getan werden wird. Ganz oben sieht man auf den Diagrammen zwei Kurven: die eine ist konkav, die andere konvex zur Konzentrationsachse — die erstere gibt die Zusammensetzung des Dampfes an, die letztere enthält die Siedepunkte; zwischen ihnen befinden sich Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht. — Unterhalb findet man die Schmelzkurven, welche alle einen eutektischen Punkt haben. Zwischen diesen Kurven und den Siedekurven bildet das Gemisch eine homogene Flüssigkeit. Wenn man eine Hilfslinie parallel zur Konzentrationsachse durch den eutektischen Punkt zieht, so erhält man drei Felder: im Felde links über der Hilfslinie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 709 (1887).

kristallisiert die eine Komponente aus der Lösung, in dem rechten Felde — die andere; unterhalb ist alles kristallisiert.

Bestimmung des eutektischen Punktes.

Zur Bestimmung des eutektischen Punktes wurde in Gemischen von bekanntem Prozentgehalt die Temperatur des endgültigen Erstarrens beobachtet, dann zur Bestimmung des Prozentgehalts im eutektischen Gemisch von der einen Komponente, welche den Schmelzpunkt erniedrigte, allmählich so viel ($^1/_4$ bis $^1/_2$ %) hinzugefügt, bis die Mischung vom Anfang bis zum Ende bei einer Temperatur erstarrte. Zur Kontrolle wurde die Mischung mehrfach geschmolzen und erstarren gelassen (zur feinern Verteilung der Komponenten) und dann die Temperatur des Schmelzens beobachtet, welche sehr gut mit der anders bestimmten übereinstimmte.

Die Siede- und Dampfkurven.

Bei der Betrachtung der Siedepunktskurven und Dampfkonzentrationskurven sieht man, dass sie zum „steigenden" Typus gehören, d. h. wenn man zur Substanz mit niederm Siedepunkt von der mit höherm Siedepunkt hinzufügt, so steigt der Siedepunkt stets, bei grössern Konzentrationen immer stärker. Hier ist der Unterschied in den Siedetemperaturen der reinen Substanzen nicht gross, weshalb die Siedekurven ziemlich horizontal und flach verlaufen; die Dampfkurven sind beinahe gerade Linien. — Die Beobachtungsresultate sind in den Tabellen 1, 2, 3, 4 gesammelt.

Tabelle 1.

Meta- + Parabromnitrobenzol

% Para-	Siedepunkt
—	257·5°
5·0	257·5
15·0	257·6
25·0	257·6
35·0	257·6
45·0	257·7
54·9	257·8
64·9	258·0
74·9	258·2
85·0	258·6
95·0	259·0
100	259·2

Tabelle 2.

Ortho- + Parabromnitrobenzol

% Para-	Siedepunkt
—	264·4
5·0	264·0
15·0	263·2
25·0	262·4
35·0	261·6
45·0	260·9
55·0	260·7
65·0	260·5
75·0	260·2
85·0	259·8
95·0	259·4
100	259·2

Tabelle 3.

Ortho- + Metabromnitrobenzol

% Meta-	Siedepunkt
—	264·4°
5·0	264·0
15·0	263·0
25·0	261·7
35·0	261·0
45·0	259·6
55·0	259·2
65·0	258·8
75·0	258·4
85·0	258·0
95·0	257·7
100	257·5

Tabelle 4.

Dampfkonzentrationsbestimmungen.

Siedepunkt des Gemisches	Schmelzpunkt des Destillates	%-Gehalt im Destillat	%-Gehalt in der Flüssigkeit
	Ortho- + Parabromnitrobenzol.		
260·9°	110·45°	23·6 Ortho-	55·0 Ortho-
261·4	93·56	47·1 „	72·2 „
263·0	70·51	69·0 „	86·1 „
	Para- + Metabromnitrobenzol.		
258·1	46·19	14·1 Para-	70·5 Para-
258·6	89·70	50·9 „	92·0 „
258·7	91·45	52·8 „	95·0 „
	Ortho- + Metabromnitrobenzol.		
259·5	42·14	23·0 Ortho-	50·0 Ortho-
260·6	29·84	43·8 „	65·0 „
262·9	24·45	73·8 „	88·0 „

Aus den Siedepunktstabellen sieht man, dass das Metabromnitrobenzol den niedrigsten Siedepunkt (257·5°) hat, worauf wir später noch zurückkommen werden.

Was die Dampfkonzentrationsbestimmungen betrifft, so konnten nur je drei Punkte bestimmt werden, weil dabei grosse Mengen Substanzen erforderlich sind, die schwer zu beschaffen waren. Der Verlauf der Kurven ist aber auch schon hieraus ersichtlich.

Was die Trennung der Isomeren voneinander durch fraktionierte Destillation betrifft, so ist sie, wie ersichtlich, möglich, doch langwierig. — Beim Sieden bräunten sich die Substanzen ein wenig (nach sehr lange dauerndem Sieden, wie es hier erforderlich war), doch entsprach der Schmelzpunkt der Zusammensetzung der Mischung.

Die Schmelzkurven.

Nun kommen wir zu den Schmelzkurven.

Die Resultate der Beobachtungen sind in den Tabellen 5, 6, 7 zusammengefasst, die Kurven in den Diagrammen (Fig. 1, 2, 3) zu finden.

An den einzelnen Schmelzkurven ist wenig Bemerkenswertes; sie verlaufen konkav zur Konzentrationsachse, wobei einige Äste beinahe gerade Linien ergeben (nur im System Meta- + Parabromnitrobenzol weicht der unterste Teil des rechten Kurvenastes ein wenig ab, indem er leicht konvex gebogen ist), und haben alle einen eutektischen Punkt, welcher beim System Ortho- + Parabromnitrobenzol niedriger liegt, als beim System Meta- + Parabromnitrobenzol, auch enthält das eutektische

Gemisch im ersten Falle weniger vom Paraisomer, wie das auch sonst beobachtet wird[1]).

Tabelle 5.

Meta- + Parabromnitrobenzol

% Para-	Schmelzpunkt
—	52·56°
5·0	50·76
10·0	48·18
12·1	46·75
15·0	45·81
18·2	45·31
21·2	49·18
25·1	56·43
35·1	72·52
45·1	84·29
56·4	94·81
64·9	101·40
74·9	109·30
84·9	115·66
94·9	121·37
100	124·92
eutektische Mischung	
17·5	44·75

Tabelle 6.

Para- + Orthobromnitrobenzol

% Ortho-	Schmelzpunkt
—	124·92°
5·0	122·01
15·0	116·51
25·0	110·05
35·0	102·56
45·0	95·20
50·0	91·23
60·0	82·00
70·0	69·19
80·0	53·29
85·0	43·84
89·0	34·71
90·0	34·41
95·0	36·32
100	38·50
eutektische Mischung	
89·5	34·24

Tabelle 7.

Ortho- + Metabromnitrobenzol

% Meta-	Schmelzpunkt
—	38·50°
5·0	36·20
10·5	33·50
15·0	31·08
20·0	28·52
25·0	25·46
30·0	22·40
35·0	19·35
37·1	17·70
39·0	17·92
40·0	18·04
45·0	20·01
55·0	29·04
65·1	35·63
75·0	41·19
85·0	46·09
95·0	50·72
100	52·56
eutektische Mischung	
38·7	16·85

Nun wollen wir zur Betrachtung des folgenden Diagramms (Fig. 4) übergehen. Auf demselben findet man dieselben Schmelzkurven, wie in Fig. 1, 2, 3.

Hier sehen wir (wenn man nur die ausgezeichneten Kurven berücksichtigt), dass vom Punkte *a* zwei Kurven ihren Anfang nehmen, von *b* eine und von *c* zwei. Wenn man zum Parabromnitrobenzol (siehe *a*) Meta- oder Orthobromnitrobenzol hinzufügt, so erhält man zwei Kurvenäste (nur sehr nahe am Schmelzpunkt des reinen Parabromnitrobenzols fallen sie zusammen); beim Hinzufügen von Meta- oder Parabromnitrobenzol zu Orthobromnitrobenzol (siehe *c*) erhält man schliesslich auch zwei Kurvenäste, nur anfänglich fallen sie zusammen; endlich, wenn man zum Metaisomer (siehe *b*) von den beiden andern hinzusetzt, so kann man sehen, dass hier die beiden Äste vollständig bis zum eutektischen Punkt im System Meta- + Parabromnitrobenzol sich decken.

[1]) Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte, 2. Heft, I. Teil, 261.

Auf Grund eines ähnlichen Verhaltens der Schmelzkurven bei den binären Gemischen aus den Isomeren des Tribromtoluols und der kristallographischen Messungen an den Kristallen hat Jaeger loc. cit. ausgeführt, dass die Isomeren, welche, hinzugefügt, den Schmelzpunkt eines dritten gleich stark erniedrigen, d. h. einen Kurvenast gemeinschaftlich haben, eine kristallographisch gleiche, diejenigen jedoch, welche ein solches Verhalten nicht zeigen, eine verschiedene Symmetrie haben.

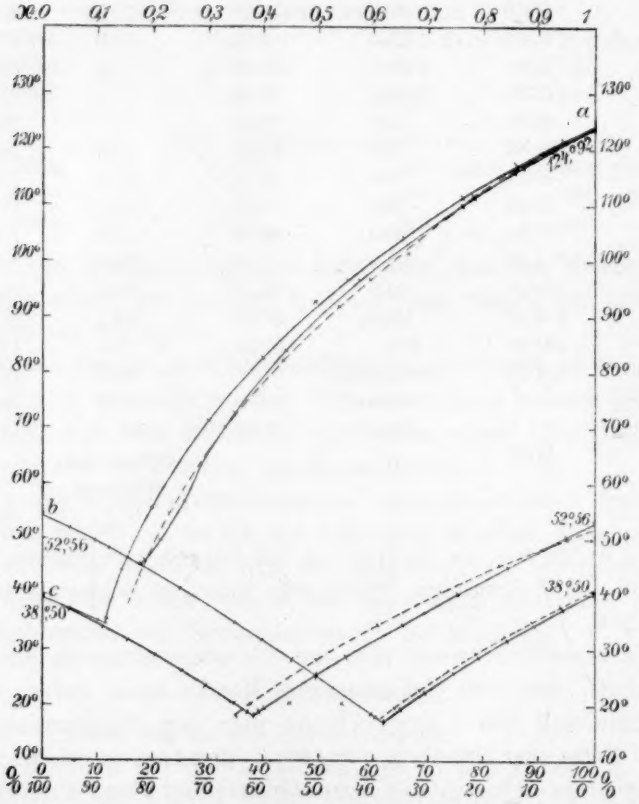


Fig. 4.

Wendet man dieses auf den vorliegenden Fall an, so kommt man zum Schluss, dass das Ortho- und Parabromnitrobenzol eine gleiche oder nahe verwandte kristallographische Symmetrie besitzen müssen, dagegen das Metabromnitrobenzol eine andere. — Jaegers leitender Gedanke bei seinen Untersuchungen war der, dass die chemische Symmetrie die kristallographische bedingt. Danach kann man ferner behaupten, dass

das Metabromnitrobenzol eine höhere kristallographische Symmetrie besitzen muss, da der Siedepunkt dieses Isomers nämlich niedriger, als der der beiden andern, und nach Ostwald[1]) im allgemeinen das symmetrischste Isomer auch das flüchtigste ist; hieraus wäre dann zu folgern, dass die beiden gleichsymmetrischen Isomeren etwa zum mono- oder triklinen Typus gehören, da das Metabromnitrobenzol rhombisch ist.

Um diese Folgerung experimentell zu beweisen, wurden die betreffenden Isomeren aus Lösungsmitteln auskristallisiert, doch wurden nicht genügend grosse Kristallexemplare erhalten, um goniometrische Messungen ausführen zu können; daher wurde der Assistent des hiesigen geologischen Museums, Herr Sewastjanow, um die Liebenswürdigkeit gebeten, mikroskopisch zu bestimmen, ob die betreffenden Kristalle zu einer höhern oder niedern Symmetrie, als das Metaisomer, gehören. Die Untersuchung ergab, dass sie von niederer Symmetrie sind, wobei es dahingestellt blieb, ob von mono- oder triklinischer Symmetrie.

Hieraus ersieht man, dass es möglich ist, auf diese Art Hinweise auf die kristallographische Symmetrie zu erhalten, was zuweilen einigen praktischen Wert haben könnte.

Vergleich mit den „idealen" Schmelzkurven.

Einiges Interesse bieten ferner die erhaltenen Schmelzkurven, wenn man sie mit den „idealen"[2]) vergleicht.

Für geringe Konzentrationen (die Anfangsstücke der Kurven) gilt das Gesetz von Raoult, von van't Hoff durch die Formel:

$$\Delta = \frac{0{\cdot}02\, T^2}{Q} \qquad (1)$$

ausgedrückt. Für konzentrierte Lösungen haben Schröder[3]) und Le Chatelier[4]) ebenfalls Formeln gefunden.

Le Chatelier gibt eine solche Formel für die Löslichkeit:

$$\frac{d\,l\,x}{dt} = \frac{Q}{2\,T^2} \qquad (2)$$

(x bedeutet die Konzentration der festen Phase und ändert sich von 0 bis 1, wobei man von den verdünnten Lösungen bis zum Schmelzpunkt der festen Phase hinansteigt), und bemerkt dazu, dass für die Mischungen normaler Substanzen nach Raoults Untersuchungen sie ihre

[1]) Ostwald-Luther, Physikalisch-chemische Messungen S. 464.
[2]) Roozeboom, loc. cit. 273. [3]) Diese Zeitschr. **11**, 449 (1893).
[4]) Compt. rend. **118**, 628 (1894).

Bedeutung bei $x = 0$ bis 0·2 und 0·8 bis 1 behält. Er erwartet ferner, dass auch bei den mittlern Konzentrationen dieses der Fall sein müsste. Dann taugt die Formel für die ganze Kurve. Wenn man annimmt, dass Q sich nicht ändert, so kann man integrieren:

$$1x = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right). \tag{3}$$

Die Bedingungen für ein Zustandekommen einer idealen Schmelzkurve sind von Dahms und van Laar[1]) genauer formuliert worden. Es ist notwendig „1. dass die differentielle Lösungswärme über den ganzen Verlauf der Kurve der Schmelzwärme im Schmelzpunkt gleich sei; 2. dass die Konzentration dargestellt wird durch den Molenbruch $x = \frac{N}{N+n}$, was also nur dann unzweideutig ist, wenn der Molekularzustand beider Komponenten in allen ihren flüssigen Mischungen derselbe ist; 3. dass der Stoff, dessen Schmelzkurve betrachtet wird, sich aus den Lösungen rein ausscheidet."

Aus der Formel (3) kann man nun x berechnen und mit den experimentellen Konzentrationen vergleichen, dann erhält man die Abweichungen der idealen Schmelzkurven von den experimentellen.

Die Formel (3) lässt sich in etwas veränderter, für die Rechnung bequemerer Form[2]) niederschreiben:

$$-1x = \frac{Q}{2T_0}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right), \tag{4}$$

oder auch:

$$-1x = \frac{\varphi}{2}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right); \tag{5}$$

hier ist: Q die Schmelzwärme eines g-Moleküls, T_0 die absolute Schmelztemperatur, T die absolute Temperatur, welche wir beim Schmelzen der Mischungen beobachten; $\frac{Q}{T_0} = \varphi$.

Da die Schmelzwärmen der isomeren Bromnitrobenzole nicht bekannt waren, so wurden sie nach der van't Hoffschen Formel:

$$\frac{\Delta t}{a}\, m = \frac{0{\cdot}0198\, T^2}{w} \tag{6}$$

berechnet:

$$mw = Q = \frac{0{\cdot}0198\, a\, T^2}{\Delta t}, \tag{7}$$

Für Parabromnitrobenzol z. B. wurde für $\frac{\Delta t}{a}$ das Mittel aus mehrern Beobachtungen an 1%igen Lösungen vom Meta- und Orthobromnitrobenzol

[1]) Roozeboom, loc. cit. 273. [2]) Roozeboom, loc. cit. 274.

im Paraisomer zu 0·38° gefunden; die Schmelztemperatur war 124·92°, woraus dann Q berechnet werden konnte. Für $\frac{Q}{T_0}$ ergab sich hieraus $13{\cdot}54 = \varphi$.

In den Tabellen 8 (a, b), 9, 10 sind die Werte für x berechnet, wobei für T die beobachteten Schmelztemperaturen der Mischungen eingesetzt wurden; nebenan stehen die experimentellen Konzentrationen und weiter die Differenzen zwischen den letztern und den berechneten. Auf dem Diagramm (Fig. 4) sind die idealen Schmelzkurven gestrichelt gezeichnet; die oberste für Parabromnitrobenzol, die mittlere für das Meta- und die unterste für das Orthoisomer. Oben sind die experimentellen Konzentrationen angegeben (von 0 bis 1).

Die Schmelzkurve von Parabromnitrobenzol (im System Para- + Orthobromnitrobenzol) weicht (Tabelle 8 a) stark von der idealen ab; die Abweichungen sind dabei nach einer Richtung zu konstatieren; um sie Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, sind sie zu bedeutend. Die ideale Schmelzkurve verläuft steiler (Fig. 4) und nähert sich der Schmelzkurve für Parabromnitrobenzol im System Para- + Metabromnitrobenzol. Bei der Berechnung für die letztere stellte sich heraus, dass x sich von den experimentellen Konzentrationen um $-0{\cdot}008$ bis $+0{\cdot}012$ unterscheidet, d. h. sich eine bessere Übereinstimmung bemerkbar macht. Die letztere Rechnung findet man in der Tabelle 8 b.

In der Tabelle 9 ist die Rechnung für die ideale Schmelzkurve des Metabromnitrobenzols aufgestellt. Hier ergeben sich wieder grössere Abweichungen von der Schmelzkurve im System Meta- + Orthobromnitrobenzol.

Aus der Tabelle 10 ist zu ersehen, dass die ideale Schmelzkurve für Orthobromnitrobenzol eine gute Übereinstimmung mit der Schmelzkurve im System Ortho- + Metabromnitrobenzol liefert; x differiert von den experimentellen Konzentrationen sehr wenig: $\Delta = +0{\cdot}001$ bis $-0{\cdot}007$. Solch eine Übereinstimmung nennt Roozeboom[1]), wo er die Berechnungen von Dahms bespricht, „so schön, wie sie sich nur denken lässt."

Schliesslich findet man noch in den Tabellen 8 a, 9, 10 die Werte für φ, an welchen bemerkenswert ist, dass für Ortho- und Parabromnitrobenzol fast gleiche, 13·46 resp. 13·54, dagegen für Metabromnitrobenzol eine viel höhere, 17·70, Zahl gefunden wurde. Hieraus ergibt sich wiederum die nahe Stellung der beiden erstgenannten Isomeren zueinander und eine abweichende vom Metaisomer.

[1]) Loc. cit. 280.

t	T	$\frac{T_0}{T}-1$	$-1x$	x ber.	x geg.	Δ

Tabelle 8a. Die ideale Schmelzkurve von Parabromnitrobenzol $\varphi = 13{\cdot}54$, $T_0 = 397{\cdot}92$. System Para- + Orthobromnitrobenzol.

122·01	395·01	$\frac{2{\cdot}91}{395{\cdot}01}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{2{\cdot}91}{395{\cdot}01}$	0·951	0·950	+ 0·001
116·51	389·51	$\frac{8{\cdot}41}{389{\cdot}51}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{8{\cdot}41}{389{\cdot}51}$	0·864	0·850	+ 0·014
110·05	383·05	$\frac{14{\cdot}87}{383{\cdot}05}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{14{\cdot}87}{383{\cdot}05}$	0·769	0·750	+ 0·019
102·56	375·56	$\frac{22{\cdot}36}{375{\cdot}56}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{29{\cdot}36}{375{\cdot}56}$	0·668	0·650	+ 0·018
95·20	368·20	$\frac{29{\cdot}72}{368{\cdot}20}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{29{\cdot}72}{368{\cdot}20}$	0·579	0·550	+ 0·029
91·23	364·23	$\frac{33{\cdot}69}{364{\cdot}23}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{33{\cdot}69}{364{\cdot}23}$	0·535	0·500	+ 0·035
82·00	355·00	$\frac{42{\cdot}92}{355{\cdot}00}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{42{\cdot}92}{355{\cdot}00}$	0·441	0·400	+ 0·041
69·19	342·19	$\frac{55{\cdot}73}{342{\cdot}19}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{55{\cdot}73}{342{\cdot}19}$	0·332	0·300	+ 0·032
53·29	326·29	$\frac{71{\cdot}63}{326{\cdot}29}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{71{\cdot}63}{326{\cdot}29}$	0·226	0·200	+ 0·026
43·84	316·84	$\frac{81{\cdot}06}{316{\cdot}84}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{81{\cdot}06}{316{\cdot}84}$	0·177	0·150	+ 0·027

System Para- + Metabromnitrobenzol. Tabelle 8b.

121·37	394·37	$\frac{3{\cdot}55}{394{\cdot}37}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{3{\cdot}55}{394{\cdot}37}$	0·941	0·949	− 0·008
115·66	388·66	$\frac{9{\cdot}26}{388{\cdot}66}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{9{\cdot}26}{388{\cdot}66}$	0·851	0·849	+ 0·002
109·30	382·30	$\frac{15{\cdot}62}{382{\cdot}30}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{15{\cdot}62}{382{\cdot}30}$	0·758	0·749	+ 0·009
101·40	374·40	$\frac{23{\cdot}52}{374{\cdot}40}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{23{\cdot}52}{374{\cdot}40}$	0·654	0·649	+ 0·005
94·81	367·81	$\frac{30{\cdot}11}{367{\cdot}81}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{30{\cdot}11}{367{\cdot}81}$	0·575	0·564	+ 0·011
84·29	357·29	$\frac{40{\cdot}63}{357{\cdot}29}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{40{\cdot}63}{357{\cdot}29}$	0·463	0·451	+ 0·012
72·52	345·52	$\frac{52{\cdot}40}{345{\cdot}52}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{52{\cdot}40}{345{\cdot}52}$	0·358	0·351	+ 0·007
56·43	329·43	$\frac{68{\cdot}49}{329{\cdot}43}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{68{\cdot}49}{329{\cdot}43}$	0·245	0·251	− 0·006
49·18	322·18	$\frac{75{\cdot}74}{322{\cdot}18}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{75{\cdot}74}{322{\cdot}18}$	0·204	0·212	− 0·008
45·31	318·31	$\frac{79{\cdot}61}{318{\cdot}31}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{79{\cdot}61}{318{\cdot}31}$	0·184	0·182	+ 0·002

t	T	$\frac{T_0}{T} - 1$	$-l\,x$	x ber.	x geg.	Δ

Tabelle 9.

Die ideale Schmelzkurve von Metabromnitrobenzol $\varphi = 17{\cdot}70$, $T_0 = 325{\cdot}56°$.

Meta- + Orthobromnitrobenzol.

50·72	323·72	$\frac{1{\cdot}84}{323{\cdot}72}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{1{\cdot}84}{323{\cdot}72}$	0·951	0·950	+ 0·001
46·09	319·09	$\frac{6{\cdot}47}{319{\cdot}09}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{6{\cdot}47}{319{\cdot}09}$	0·836	0·850	− 0·014
41·19	314·19	$\frac{11{\cdot}37}{314{\cdot}19}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{11{\cdot}37}{314{\cdot}19}$	0·726	0·750	− 0·024
35·63	308·63	$\frac{16{\cdot}93}{308{\cdot}63}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{16{\cdot}93}{308{\cdot}63}$	0·615	0·651	− 0·036
29·04	302·04	$\frac{23{\cdot}52}{302{\cdot}04}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{23{\cdot}52}{302{\cdot}04}$	0·502	0·550	− 0·048
20·01	293·01	$\frac{32{\cdot}55}{293{\cdot}01}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{32{\cdot}55}{293{\cdot}01}$	0·374	0·450	− 0·076
18·04	291·04	$\frac{34{\cdot}52}{291{\cdot}04}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{34{\cdot}52}{291{\cdot}04}$	0·350	0·400	− 0·050

Tabelle 10.

Die ideale Schmelzkurve von Orthobromnitrobenzol $\varphi = 13{\cdot}46$, $T_0 = 311{\cdot}50°$.

Ortho- + Metabromnitrobenzol.

36·20	309·20	$\frac{2{\cdot}30}{309{\cdot}20}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{2{\cdot}30}{309{\cdot}20}$	0·950	0·950	0·000
33·50	306·50	$\frac{5{\cdot}00}{306{\cdot}50}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{5{\cdot}00}{306{\cdot}50}$	0·896	0·895	+ 0·001
31·08	304·08	$\frac{7{\cdot}42}{304{\cdot}08}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{7{\cdot}42}{304{\cdot}08}$	0·849	0·850	− 0·001
28·52	301·52	$\frac{9{\cdot}98}{301{\cdot}52}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{9{\cdot}98}{301{\cdot}52}$	0·800	0·800	0·000
25·46	298·46	$\frac{13{\cdot}04}{298{\cdot}46}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{13{\cdot}04}{298{\cdot}46}$	0·745	0·750	− 0·005
22·40	295·40	$\frac{16{\cdot}10}{295{\cdot}40}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{16{\cdot}10}{295{\cdot}40}$	0·693	0·700	− 0·007
19·35	292·35	$\frac{19{\cdot}15}{292{\cdot}35}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{19{\cdot}15}{292{\cdot}35}$	0·643	0·650	− 0·007

Wenn man noch ferner die Abweichungen der beobachteten Schmelzkurven von den idealen berücksichtigt, so sieht man, dass im allgemeinen die erstern niedriger als die letztern verlaufen; nur im System Para- + Orthobromnitrobenzol erheben sich beide Kurvenäste (besonders der rechte) über die idealen Schmelzkurven. — Weiter ist gleichfalls beachtenswert, dass in den Systemen Meta- + Para- und Meta- + Ortho-

bromnitrobenzol die beobachteten rechten Schmelzkurvenäste eine verhältnismässig gute Übereinstimmung mit den idealen Schmelzkurven zeigen.

Weitergehende Betrachtungen hieran anzuknüpfen, wäre wohl verfrüht, da das Beobachtungsmaterial zu gering ist.

Die Schmelzkurven im System Diphenylamin + Phenanthren.

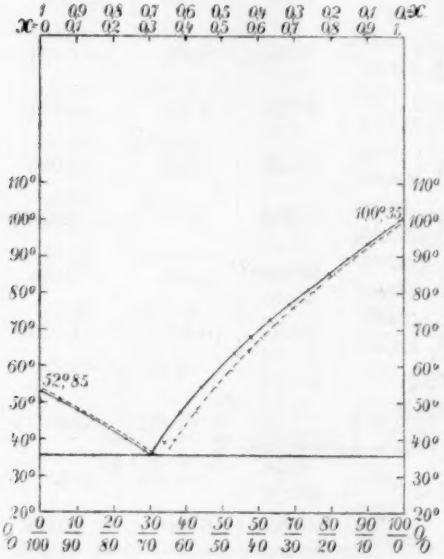


Fig. 5.

Endlich müssen noch die Schmelzkurven im System Diphenylamin + Phenanthren besprochen werden. — Sie stehen in keinem eigentlichen Zusammenhang mit dem Vorhergehenden, und die Resultate werden nur deshalb hier mitgeteilt, weil die vorliegende Arbeit mit den Schmelzpunktsbestimmungen in diesem System begann, bis die Abhandlung von Jaeger erschien und eine Änderung im Arbeitsmaterial verursachte, und weil eine besondere Veröffentlichung sich nicht gelohnt hätte.

Die Beobachtungsresultate findet man in der Tabelle 11, die Kurven im Diagramm (Fig. 5).

Tabelle 11.

Die Schmelzpunkte im System Diphenylamin + Phenanthren.

Mol-% Phenanthren	Schmelzp.	Mol-% Phenanthren	Schmelzp.	Mol-% Phenanthren	Schmelzp.
—	52·85	33·8	39·58	79·2	85·08
4·8	50·46	38·8	47·56	84·3	88·82
9·5	47·95	43·7	53·56	89·5	92·97
14·3	45·41	53·7	63·27	94·8	96·74
19·2	42·81	58·8	67·45	100	100·35
24·1	39·94	63·8	72·13	eutektische	
28·9	37·14	68·9	76·32	Mischung	
31·9	37·78	74·0	80·84	30·6	36·40

Auf dem Diagramm (Fig. 5) sieht man, dass der linke Kurvenast sich wenig von einer Geraden unterscheidet; links von ihm kristallisiert

Diphenylamin aus. Der rechte ist konkav zur Konzentrationsachse gebogen, und rechts von ihm kristallisiert Phenanthren aus. Das eutektische Gemisch schmilzt bei 36·40° und enthält 30·6 Molekülprozente Phenanthren. Wenn man eine Hilfslinie durch den eutektischen Punkt parallel der Konzentrationsachse zieht, so erhält man unterhalb ein Feld, in dem beide Komponenten fest erscheinen.

Vergleich mit den „idealen" Schmelzkurven.

Auf demselben Diagramm findet man die idealen Schmelzkurven der beiden Komponenten (die gestrichelt gezeichneten Kurven, oben sind die Konzentrationen von 0 bis 1 und 1 bis 0 angegeben); die Beobachtungs- und Rechnungsresultate sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Die ideale Schmelzkurve von Phenanthren: $\varphi = 10{\cdot}24$, $T_0 = 373{\cdot}35°$.

$t°$	T	$\frac{T_0}{T} - 1$	$-\ln x$	x ber.	x geg.	Δ
96·74	369·74	$\frac{3{\cdot}61}{369{\cdot}74}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{3{\cdot}61}{369{\cdot}74}$	0·951	0·948	+ 0·003
92·97	365·97	$\frac{7{\cdot}38}{365{\cdot}97}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{7{\cdot}38}{365{\cdot}97}$	0·902	0·895	+ 0·007
88·82	361·82	$\frac{11{\cdot}53}{361{\cdot}82}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{11{\cdot}53}{361{\cdot}82}$	0·850	0·843	+ 0·007
85·08	358·08	$\frac{15{\cdot}27}{358{\cdot}08}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{15{\cdot}27}{358{\cdot}08}$	0·804	0·792	+ 0·012
80·84	353·84	$\frac{19{\cdot}51}{353{\cdot}84}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{19{\cdot}51}{353{\cdot}84}$	0·754	0·740	+ 0·014
76·32	349·32	$\frac{24{\cdot}03}{349{\cdot}32}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{24{\cdot}03}{349{\cdot}32}$	0·703	0·689	+ 0·014
72·13	345·13	$\frac{28{\cdot}22}{345{\cdot}13}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{28{\cdot}22}{345{\cdot}13}$	0·658	0·638	+ 0·020
67·45	340·45	$\frac{32{\cdot}90}{340{\cdot}45}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{32{\cdot}90}{340{\cdot}45}$	0·610	0·588	+ 0·022
63·27	336·27	$\frac{37{\cdot}08}{336{\cdot}27}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{37{\cdot}08}{336{\cdot}27}$	0·569	0·537	+ 0·032
53·56	326·56	$\frac{46{\cdot}79}{326{\cdot}56}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{46{\cdot}79}{326{\cdot}56}$	0·480	0·437	+ 0·043
47·56	320·56	$\frac{52{\cdot}79}{320{\cdot}56}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{52{\cdot}79}{320{\cdot}56}$	0·430	0·388	+ 0·042
39·58	312·58	$\frac{60{\cdot}77}{312{\cdot}58}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{60{\cdot}77}{312{\cdot}58}$	0·370	0·338	+ 0·032
37·78	310·78	$\frac{62{\cdot}57}{310{\cdot}78}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{62{\cdot}57}{310{\cdot}78}$	0·357	0·319	+ 0·038

Die ideale Schmelzkurve des Phenanthrens weicht stark von der beobachteten ab und verläuft steiler. φ war auch hier mit Hilfe der van't Hoffschen Formel berechnet worden.

Für Diphenylamin konnte φ aus der von A. Bogojawlensky[1]) gefundenen Schmelzwärme berechnet werden. Die Schmelzwärme ist gleich 26·3; der Schmelzpunkt $+52{\cdot}85^0$. Denselben Schmelzpunkt hatte das hier verwendete Diphenylamin.

Tabelle 13.

Die ideale Schmelzkurve von Diphenylamin: $\varphi = 13{\cdot}64$, $T_0 = 325{\cdot}85^0$.

t^0	T	$\frac{T_0}{T} - 1$	$-l\,x$	x ber.	x geg.	Δ
50·46	323·46	$\frac{2{\cdot}39}{323{\cdot}46}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{2{\cdot}39}{323{\cdot}40}$	0·951	0·952	— 0·001
47·95	320·95	$\frac{4{\cdot}90}{320{\cdot}95}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{4{\cdot}90}{320{\cdot}95}$	0·901	0·905	— 0·004
45·41	318·41	$\frac{7{\cdot}44}{318{\cdot}41}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{7{\cdot}44}{318{\cdot}41}$	0·853	0·857	— 0·004
42·81	315·81	$\frac{10{\cdot}04}{315{\cdot}81}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{10{\cdot}04}{315{\cdot}81}$	0·805	0·808	— 0·003
39·94	312·94	$\frac{12{\cdot}91}{312{\cdot}94}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{12{\cdot}91}{312{\cdot}94}$	0·755	0·759	— 0·004
37·14	310·14	$\frac{15{\cdot}71}{310{\cdot}14}$	$\varphi/_2 \cdot \frac{15{\cdot}71}{310{\cdot}14}$	0·708	0·711	— 0·003

Hier sieht man eine vorzügliche Übereinstimmung: $\Delta = -0{\cdot}001$ bis $-0{\cdot}004$. A. Dahms[2]) erhielt für Diphenylamin (mit $C_2H_4Br_2$ und C_6H_6) $\Delta = -0{\cdot}004$ bis $+0{\cdot}003$; bei ihm ist φ kleiner $= 13{\cdot}12$[3]).

Schliesslich mag noch hinzugefügt werden, dass die Bezeichnung „ideale Schmelzkurve" für den uns interessierenden Abschnitt einer solchen gebraucht worden ist.

Zum Schluss erlaube ich mir, Herrn Privatdozent A. Bogojawlensky für die liebenswürdige Leitung und Hilfe bei der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[1]) Über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme kristallinischer Stoffe; Schrift der Naturforscher-Gesellschaft bei der Universität Jurjeff (Dorpat) **13,** (1904).

[2]) Wied. Ann. **54,** 497 (1895).

[3]) Wied. Ann. **64,** 507 (1898),

Jurjeff (Dorpat), Juli 1905.

Autoren-Register zu Band L, LI, LII und LIII.

R bedeutet Referat.

Abegg, R., Wirkung der Bromide auf die Entwickler. *R.* LII. 497.
— u. W. Herz, Chemisches Praktikum. *R.* LII. 251.
— C. J. J. Fox u. W. Herz, Borsäure, Fluorkalium und Flusssäure. *R.* LI. 749.
Abel, E., Theorie der Hypochlorite. *R.* L. 511.
— Hypochlorite und elektrische Bleiche. *R.* LIII. 252
Abraham, H., Recueil d'expériences élémentaires de physique. I. partie: travaux d'atelier; géométrie et mécanique; hydrostatique: chaleur. *R.* L. 249.
— Recueil d'expériences élémentaires de physique. *R.* LII. 375.
Ackroyd, W., Radiumstrahlen auf die Haloide der Alkalimetalle. *R.* L. 630.
Allan, S. J., Radioaktivität der Atmosphäre. *R.* LI. 509.
Alt, H., Kalorimetrische Messungen an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff. *R.* LI. 252.
Andreas, C., Otto Ules Warum und Weil. I. Physikalischer Teil. *R.* LIII. 381.
Ångström, K., Absorption der Erdstrahlung durch die atmosphärische Kohlensäure. *R.* L. 619.
Archibald, E. H., Atomgewicht des Rubidiums. *R.* L. 629.
— u. D. Mc Intosh, Basische Eigenschaften des Sauerstoffs. *R.* L. 631.
— — Verflüssigte Hydride des Phosphors, Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel. II. *R.* LI. 631.
— — siehe J. W. Walker.
Ariès, E., La statique chimique. *R.* LII. 125.
Armstrong, E. F., Über Enzymwirkung. II. III. *R.* LI. 632; V. *R.* LII. 248.
— u. P. S. Arup, Stereoisomere Glukosen und Hydrolyse der glukosidischen Acetate. *R.* LII. 113.
— u. R. J. Caldwell, IV. u. VI. Zuckerspaltende Wirkung der Säuren im Vergleich mit der der Enzyme. *R.* LI. 632. *R.* LII. 248.
— H. E., Enzymwirkung in ihrer Beziehung zu der Gültigkeit der Ionenhypothese und den Phänomenen der Lebensänderungen. *R.* LI. 634.
Armstrong, H. E., Verlangsamung der Verbrennung durch Sauerstoff. *R.* LII. 248.
Arndt, K., Bestimmung von Schmelzpunkten bei hohen Temperaturen. *R.* LII. 498.
— Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. *R.* LIII. 256.
Arrhenius, S., u. Th. Madsen, Toxine und Antitoxine. *R.* LII. 500.
Arup, P. S., siehe E. F. Armstrong.
Aten, A. H. W., siehe H. W. B. Roozeboom.
Atkinson, G. A. S., siehe E. P. Perman.
Auerbach, F., Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung. *R.* LI. 747; *R.* LIII. 112.
Aufsess, O., Freiherr von und zu, Die physikalischen Eigenschaften der Seen. *R.* LIII. 252.

Baekeland, L., Dissociation von Bleinitrat. *R.* LII. 631.
Bakker, G., Dicke und Spannung der Kapillarschicht. LI. 344.
Balfour, A. J., Unsere heutige Weltanschauung. *R.* L. 378.
Baly, E. C. C., Spektren von Neon, Krypton und Xenon. *R.* L. 500.
— u. C. H. Desch, Ultraviolettes Absorptionsspektrum gewisser Enolketotautomeren. Erster Teil: Acetylaceton und acetessigsaures Äthyl. *R.* LII. 112.
Barchet, E., Mischkristalle und Doppelsalze. *R.* L. 618.
Barger, G., Mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung. *R.* L. 369.
Barnes, H. T., Absoluter Wert des mechanischen Wärmeäquivalents. *R.* LIII. 373.
— u. S. W. Johnson, Potentialgefällmethode zur Bestimmung des Widerstands eines in Bewegung befindlichen Elektrolyten. *R.* LIII. 372.
— — Widerstand eines hydratisierten Elektrolyten und Beziehung zur Dichtekonzentrationskurve. *R.* LIII. 372.
— u. L. B. Lucas, Westonsches Element. *R.* LIII. 504.
— siehe E. Rutherford.

Barnes, L., Analyse heller Spektrumlinien. *R.* LIII. 377.
Barrat, J. O. W., siehe W. Nernst.
Barschall, H., siehe J. H. van't Hoff.
Barvíř, H., Lichtbrechungsexponent, Dichte bei einigen Mineralien. *R.* L. 623.
Baskerville, Ch., Thorium, Carolinium, Berzelium. *R.* LII. 629.
Bassett, H. P., siehe H. C. Jones.
Batschinski, A., Abhängigkeit der Viskosität der flüssigen Körper von der Temperatur und ihrer chemischen Konstitution. II. *R.* LI. 371.
Bauer, H., Chemie der Kohlenstoffverbindungen. *R.* L. 382.
Baur, E., Nochmals die Autoxydation der Cerosalze. *R.* LI. 127.
— u. Th. Portius, Photographische Wirkung von Silber und Halbbromsilber in Bromsilberemulsionen. *R.* LII. 755.
— u. G. L. Voerman, Eisen- und Chromnitrid. LII. 467.
Baxter, G. P., Atomgewicht von Eisen. 2. Mitteilung: Die Analyse des Ferrobromids. *R.* LI. 373.
— u. M. A. Hines, Spezifische Gewichte von Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid. *R.* LI. 638.
— u. A. B. Lamb, II. Spezifisches Gewicht von Zinkchlorid. *R.* LI. 638.
— III. Spezifische Gewichte von Lithiumchlorid, -bromid und -jodid. *R.* LI. 638.
Bechhold, H., Strukturbildung in Gallerten. LII. 185.
Becke, Optische Untersuchungsmethode. *R.* LIII. 370.
Beckenkamp, J., Paramagnetismus einiger hexagonaler und regulärer Kristalle. *R.* L. 507.
— Vizinale Flächen und das Rationalitätsgesetz. *R.* L. 507.
— Zwillingsbildung von Kristallmassen und von Molekülen. *R.* L. 507.
Beckmann, E., Modifikationen des Thermometers für die Bestimmung von Molekulargewichten und kleinen Temperaturdifferenzen. LI. 329.
— Bestimmung von Molekulargewichten in siedender konzentrierter Schwefelsäure. LIII. 129.
— Dampfstrommethode für die Bestimmung von Molekulargewichten bei höhern Temperaturen. LIII. 137.
— Vorlesungsversuch zur Demonstration fester Lösungen. LIII. 151.
Behn, U., u. F. Kiebitz, Methode zur Bestimmung der Temperatur von Bädern flüssiger Luft. *R.* LI. 251.
Behrend, R., u. P. Roth, Birotation der Glukose. *R.* L. 640.
Beisswenger, A., siehe H. Kauffmann.
Bell, Eisensalze in Voltameterlösungen. *R.* LIII. 373.
Benedicks, C., Kolloidale Lösungen. LII. 733.
Benson, C. C., Reaktion, deren Geschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. *R.* LI. 640.
Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses. L. 602.
Berkeley, Earl of, u. E. G. J. Hartley, Methode, hohe osmotische Drucke direkt zu messen. *R.* LI. 629.
Berkitz, P., siehe M. Roloff.
Besson, P., Das Radium und die Radioaktivität. *R.* LII. 506.
— Le Radium et la Radioactivité. *R.* LI. 758.
Bevan, P. V., Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einfluss des Lichts. *R.* L. 499.
Biach, O., Regelmässigkeiten in homologen Reihen. L. 43.
Billitzer, Jean, Einfache Methode zur direkten Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten. *R.* L. 119.
— Elektrochemische Studien am Acetylen. I. Mitteilung: Kathodische Depolarisation. *R.* L. 120.
— Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. Dritte Mitteilung. LI. 167.
— Theorie der Kolloide. II. LI. 129.
Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. *R.* LIII. 256.
— u. E. Küppers, Thermischer Zerfall der beiden Dichloräthane. *R.* LII. 495.
Bischoff, C. A., Materialien der Stereochemie. *R.* L. 384.
Bjerrum, Niels, Elimination des Diffusionspotentials. LIII. 428.
Blake, J. C., siehe W. R. Whitney.
Blanchard, A. A., Zersetzung des Ammoniumnitrits. Erwiderung. LI. 117.
Blanksma, J. J., Intramolekulare Verschiebung bei Halogenacetaniliden und ihre Geschwindigkeit. *R.* LI. 370.
Bodenstein, M., Erwiderung an Herrn Stock. L. 611.
— u. F. Ohlmer, Heterogene katalytische Reaktionen. III. Katalyse des Kohlenoxydknallgases durch Kieselsäure. LIII. 166.
Bodländer, G. u. W. Eberlein, Einige komplexe Silbersalze. *R.* LIII. 715.
Boltzmann, L., Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik. II. Teil. LII. 128
Bone, W. A., u. C. H. G. Sprankling, Dissociationskonstanten von Trimethylcarbonsäuren. *R.* L. 247.

Bone, W. A., u. C. H. Sprankling, siehe J. J. Sudborough.
— u. W. E. Stockings, Langsame Verbrennung des Äthans. *R.* L. 375.
— u. R. V. Wheeler, Verbrennung des Äthylens. *R.* LII 753.
Bonsdorf, W., Zur Kenntnis von Metallammoniumhydroxyden. *R.* LI. 500.
Borchers, W., siehe W. Nernst.
Börnstein, R., u. W. Marckwald, Sichtbare und unsichtbare Strahlen. *R.* LIII. 253.
Bose, E., Chemische Wirkung der Kathodenstrahlen. *R.* LII. 496.
— Natur der Elektrizitätsleitung in elektrischen Glühkörpern. *R.* LIII. 122.
— Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum, sowie Beobachtungen über Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden. *R.* LIII. 123.
— Chemische Wirkung der Kathodenstrahlen. *R.* LIII. 125.
Bottomley, F., Molekulare Formeln geschmolzener Salze. *R.* L. 246.
Boudouard, O., siehe H. Le Chatelier.
Bourquelot, E., Lösliche Fermente, welche Polysaccharide hydrolysieren. *R.* L. 490.
— u. H. Hérissay, Sukzessive Einwirkung von Säuren und löslichen Fermenten auf Polysaccharide. *R.* L. 493.
Bousfield, W. R., Ionengrössen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten. LIII. 257.
— u. T. M. Lowry, Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen von Lösungen der Elektrolyte. *R.* L. 495.
— — Elektrisches Leitvermögen von Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung. *R.* LII. 249.
Bradley, W. B., u. A. W. Browne, Widerstand von Glasröhren gegen Druck. *R.* LI. 640.
— u. C. F. Hale, Verhalten der Kohlensäure gegen mechanische Schwingungen in der Nähe des kritischen Punktes *R.* LI. 755.
Breazeale, J. F., siehe F. K. Cameron.
Bredig, G., Elemente der chemischen Kinetik mit besonderer Berücksichtigung der Katalyse und der Fermentwirkung. *R.* L. 624.
— Heterogenität der kolloidalen Sole (Antwort an die Herren G. Quincke, und D. Konowalow). *R.* LI. 249.
— Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. *R.* LIII. 382.
— u. L. Weinmayr, Minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers. *R.* LII. 240.
Bredig, G., u. E. Wilke, Periodische Kontaktkatalyse. *R.* LIII. 248.
Briggs, J., u. H. Lapham, Kapillarität und Durchlässigkeit der Bodenerde. *R.* L. 619.
— S. H. C., siehe J. B. Cohen.
Brislee, F. J., siehe R. Luther.
Bristol, H. S., siehe H. W. Foote.
Bromer, A., Refraktionsäquivalente. *R.* L. 119.
Bronn, J., Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. *R.* LII. 510.
Brönsted, J. N., Reduktion des Quecksilberchlorürs durch Silber. L. 481.
Browne, A. W., siehe W. B. Bradley.
— u. C. F. Hale, siehe W. P. Bradley.
Brühl, J. W., Optisches Verhalten und Konstitution der Nitrosoalkylurethane und des Anthranils. *R.* LI. 501.
— Versuche mit Kampfocarbonsäure. V. bis VIII. Mitteilung. *R.* LI. 247.
— u. H. Schröder, Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern. I. L. 1. II.: LI. 1. III.: LI. 513.
Brun, Schmelzpunkte der Mineralien. *R.* L. 508.
Bruner, L., u. St. Tołłoczko, Löslichkeit des Arseniks und Molekularzustand seiner Lösung. *R.* LI. 372.
Bruni, G., siehe J. H. van't Hoff.
Brunner, E., Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks. LI. 494.
— Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks. LI. 95.
— Dichten geschmolzener Salze und chemisches Gleichgewicht ihrer Mischungen. *R.* LI. 377.
— Reaktionen, die in mehrern Stufen verlaufen. LII. 89.
— Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie. LI. 106.
Buchanan, J. Y., Kompressibilität von festen Stoffen. *R.* LI. 629.
Bucherer, H. A., Mathematische Einführung in die Elektronentheorie. *R.* LII. 384.
— Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden. *R.* L. 382.
Buckingham, E., Konstruktion zur direkten Ablesung der Skala einer Wheatstoneschen Brücke. *R.* LI. 752.
Bunsen, R., Gesammelte Abhandlungen. *R.* L. 254.
Bunseniana. *R.* L. 250.
Burgess, C. H., u. D. L. Chapman, Natur der Lösung von Jod in einer wässerigen Lösung von Jodkalium. *R.* LII. 121.

Burke, K. A., u. F. G. Donnan, Chemische Dynamik der Alkyljodide. *R.* L. 373.
Burt, B. C., Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen. *R.* LII. 639.

Caldwell, R. J., Hydrolyse von Rohrzucker durch *d*- und *l*-Kampfer-β-sulfonsäure. *R.* LII. 248.
— siehe E. F. Armstrong.
Cameron, F. K., Physikalische Chemie im Dienste der Agrikultur. *R.* LIII. 374.
— u. J. F. Breazeale, Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat. *R.* LIII. 506.
— — Toxische Wirkung von Säuren und Salzen auf Pflanzenkeimlinge. *R.* LI. 639.
Carhart, H. G., Daniellsche Kette und Gibbs-Helmholtzsche Gleichung. *R.* LIII. 251.
Caroll, C. G., siehe H. C. Jones.
Carracido, J. R., Verwendung zusammengesetzter Arzneien. *R.* LII. 128.
Carveth, H. R., u. R. E. Fowler, Zusammensetzung von Dämpfen. *R.* LIII. 506.
Castoro, N., Darstellung kolloidaler Metalle. *R.* LI. 379.
Chapman, D. L., siehe C. H. Burgess.
Chemische Novitäten. *R.* LII. 380.
Christoff, A., Absorption des CO_2 in wässerigen Salzlösungen und binären Flüssigkeitsgemengen. LIII. 321.
Clement, J. K., Bildung des Ozons bei hohen Temperaturen. *R.* LIII. 122.
Cohen, E., siehe Lobry de Bruyn.
— E. Collins u. Th. Strengers, Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosivem Antimon. Zweite Mitteilung. L. 291.
— u. E. Goldschmidt, Physikalisch-chemische Studien am Zinn. L. 225.
— u. Th. Strengers, Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. Dritte Mitteilung. LII. 129.
— J. B., u. S. H. C. Briggs, Stellungsisomerie und optische Aktivität. 1. Teil. *R.* LII. 118.
— J. B., u. J. Miller, Einfluss von Substitution im Kerne auf die Oxydationsgeschwindigkeit der Seitenkette. I. *R.* L. 366. II.: *R.* LII. 752.
— u. H. S. Raper, Stellungsisomerie und optische Aktivität. 2. Teil. *R.* LII. 119. 3. Teil: *R.* LII. 120.
Cohn, G., Riechstoffe. *R.* L. 383.
Cohnheim, O., Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas. I. *R.* L. 634.
Cole, Sidney W., Wirkung der Enzyme. I. Teil: Einfluss von Elektrolyten auf die Wirkung des amylolytischen Ferments. II. Teil: Einfluss von Elektrolyten auf die Wirkung des Invertins. *R.* L. 635.
Collie, J. N., Einfluss des Quecksilberdampfes auf das Heliumspektrum. *R.* L. 496.
— Wirkung des Acetylchlorids auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und Konstitution der Pyronverbindungen. *R.* LII. 111.
— siehe W. Ramsay.
Collins, E., u. Th. Strengers, siehe E. Cohen.
Cook, S. R., Theorie des elektrolytischen Gleichrichters. *R.* LI. 752.
Coppet, L. C. de, Wärmeausbreitung durch Konvektion. *R.* LI. 369.
— Molekulare Gefrierpunktsdepression des Wassers durch einige sehr konzentrierte Salzlösungen. *R.* LI. 748.
— Molekulare Erniedrigung des Gefrierpunkts von Wasser durch einige Salze in sehr konzentrierter Lösung. *R.* LIII. 509.
Craw, J. A., Physikalische Chemie der Toxin-Antitoxinreaktion. LII. 569.
Cumming, A. C., Carbamidbildung durch Hydrolyse von Bleicyanat. *R.* L. 245.
Cushman, A. S., Die Ursache des Bindungsvermögens von Gesteinpulvern und die Plastizität der Tone. *R.* L. 619.
Czapek, F., Biochemie der Pflanzen. *R.* LII. 255.
— J., Antifermente im Pflanzenorganismus. *R.* LI. 246.
— Stoffwechselprozesse bei hydrotropischer und phototropischer Reizung. *R.* LI. 246.

Dahmer G., siehe F. W. Küster.
Dahms, A., Phosphoreszenz. *R.* LII. 241.
Dakin, H. D., Fraktionierte Hydrolyse der Amygdalinsäure. Isoamygdalin. *R.* LII. 748.
Danne, J., Radium. *R.* L. 256.
Dawson, H. M., Perjodide in organischen Lösungsmitteln. *R.* L. 371.
— u. E. E. Goodson, Perjodide in Nitrobenzollösung. Zweiter Teil: Perjodide der Alkali- und Erdalkalimetalle. *R.* L. 630.
Delepine, M., Bildungswärme einiger Schwefel- und Stickstoffverbindungen. *R.* L. 487.
Delkeskamp, R., Kristallisationsfähigkeit von Kalkspat, Schwerspat und Gips. *R.* L. 619.
Denizot, A., Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente. *R.* LI. 369.

Derby, J. H., siehe J. Stieglitz.
Desch, C. H., siehe E. C. C. Baly.
Dessauer, F., Röntgenologisches Hilfsbuch. *R.* LII. 379.
Dewar, J., Physikalische Konstanten bei niedrigen Temperaturen. 1. Dichten von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff usw. *R.* LI. 628.
— u. H. O. Jones, Chemische Reaktionen des Nickelcarbonyls. Erster Teil: Reaktionen mit den Halogenen und andern anorganischen Substanzen. *R.* L. 367.
— — Chemische Reaktionen des Nickelcarbonyls. Zweiter Teil: Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Synthesen von Aldehyden und Anthracenderivaten. *R.* L. 367.
— — Physikalische Eigenschaften des Nickelcarbonyls. *R.* L. 497.
— siehe H. Moissan.
Dienert, F., Wirkung des Zinks auf Wasserbakterien. *R.* L. 490.
Dieterici, C., Berechnung der Isothermen. *R.* LI. 253.
Dimroth, O., Desmotrope Verbindungen. *R.* LI. 380.
Dito, J. W., Dichten von Hydrazin—Wassergemischen. *R.* LI. 370.
— siehe Lobry de Bruyn.
Dittrich, M., Absorptionserscheinungen bei zersetzten Gesteinen. *R.* L. 620.
Divers, E., Konstitution des Stickstoffperoxyds. *R.* L. 365.
Dobbie, J. J., A. Lauder u. C. K. Tinkler, Messung der relativen Stärken der alkalischen Hydroxyde und des Ammoniaks durch deren Einwirkung auf Kotarnin. *R.* L. 366.
— u. C. K. Tinkler, Konstitution des Hydrastinins. *R.* LII. 112.
Dobbin, L., u. H. Marshall, Salts and their reactions. *R.* LII. 374.
Doby, G., u. G. Melczer, Achsenverhältnis und chemische Zusammensetzung einiger Titaneisen. *R.* LIII. 370.
Doelter, C., Gegenseitige Löslichkeit geschmolzener Mineralien. *R.* L. 508.
— Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen geschmolzener Mineralien. *R.* L. 509.
— Neue Bestimmungen von Schmelzpunkten. *R.* L. 509.
— Petrogenetische Fragen. *R.* L. 508.
— Physik des Vulkanismus. *R.* L. 623.
— Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung der Mineralien. *R.* L. 508.
— Physikalisch-chemische Mineralogie. *R.* LIII. 382.
Donnan, F. G., Komplexbildung, Hydratation und Farbe. LIII. 317.
— siehe K. A. Burke.
Dony-Hénault, C., Radioaktivität des Wasserstoffperoxyds. *R.* LI. 256.
Dorn, E., u. F. Wallstabe, Physiologische Wirkungen der Radiumemanation. *R.* LII. 498.
Drucker, K., Anomalie der starken Elektrolyte. *R.* LII. 380.
— Wässerige Lösungen aliphatischer Säuren. LII. 641.
Dubois, N., Anwendung des allotropen Silbers zur Verfertigung leitender Suspensionsfäden. *R.* LI. 755.
Dunstan, A. E., Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen. LI. 732.
Dürkes, R., siehe W. J. Müller.
Dushman, S., Reaktion zwischen Jod- und Jodwasserstoffsäure. *R.* LIII. 507.

Ebert, H., Anleitung zum Glasblasen. *R.* L. 255.
— Magnetische Kraftfelder. *R.* LIII. 254.
— siehe E. Wiedemann.
Eder, J. M., Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1904. *R.* LI. 758.
— Sensitometrie photographischer Platten. *R.* L. 118; (III. Abhandlung.) *R.* LII. 756.
Eggers, H. E., Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und Lösungen. *R.* LI. 639.
Eibner, A., Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen. *R.* L. 251.
Elvove, E., u. M. E. Johnston, siehe J. H. Kastle.
Emmert, B., siehe J. Tafel.
Engler, L. C., u. J. Weissberg, Kritische Studie über die Vorgänge der Autoxydation. *R.* L. 384.
Englisch, W. E., Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine. *R.* LII. 756.
Erdmann, H., Orthosalpetersäure. *R.* L. 625.
Errera, L., Kleinstmögliche Grösse von Lebewesen. *R* LI. 246.
Euler, H., Assimilationsvorgänge. I. *R.* LII. 246; *R.* LIII. 118.
— Elektrisches Potential des Nickels und Tellurs. *R.* LI. 379; *R.* LIII. 245.
— Zur Kenntnis der aliphatischen Amine. *R.* LI. 746.
— u. A., Bildung hydrierter Oxytriazole. *R.* LI. 501.
Evans, N. N., Spezifische Wärme von Kristallwasser. *R.* LIII. 373.
Eyk, C. van, Absonderung von Kristallen aus Legierungen. *R.* LI. 370.

Eyk, C. van, Gleichgewichte in den Systemen: $TlNO_3$—KNO_3, $TlNO_3$—$AgNO_3$ und $TlNO_3$—$NaNO_3$. LI. 721.

Falk, K. G., u. C. E. Waters, Einwirkung einer Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Benzol auf trockenes Zink. *R.* LI. 634.
Farkas, K., Energetik der Ontogenese. Dritte Mitteilung: Energieumsatz des Seidenspinners während der Entwicklung im Ei und während der Metamorphose. *R.* L. 634.
— Konzentration der Hydroxylionen des Blutserums. *R.* L. 638.
Farmer, R. C., Saure Salze einbasischer Säuren. *R.* L. 247.
— u. F. J. Warth, Affinitätskonstanten von Anilin und dessen Derivaten. *R.* LII. 754.
Fawsitt, C. E., Zersetzung des Methylcarbamids. *R.* LII. 751.
Fedorow, E. von, Achsendispersionsarten. *R.* L. 623.
— Kristallisation des Calaverits. *R.* L. 510.
— Theorie der Kristallstruktur. *R.* L. 509.
Feldhaus, F. M., Begründung der Lehre von Magnetismus und Elektrizität durch Dr. William Gilbert. *R.* L. 381.
Fels, G., Kristallographische Untersuchungen einiger Benzolverbindungen. *R.* L. 623.
Ferchland, P., Die elektrochemische Industrie Deutschlands. *R.* L. 377.
Fernekes, G., Einwirkung von Amalgamen auf Lösungen (Antwort auf G. Mc. P. Smith). *R.* LIII. 503.
— Einwirkung von Natrium- und Kaliumamalgam auf verschiedene wässerige Salzlösungen. *R.* LIII. 502.
Findlay, A., Gefrierpunktskurven dynamischer Isomere. Ammoniumrhodanid und Thiocarbamid. *R.* L. 370.
Finnemore, H., siehe J. Wade.
Fireman, Peter, u. E. G. Portner, Zersetzungspunkte einiger Chloride. *R.* LIII. 508.
Fischer, E., Anleitung der Darstellung organischer Präparate. *R.* LIII. 125.
— F., Chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale und der chemische Lösungsdruck der Metalle. LII. 55.
— G., siehe O. Ruff.
— H. W., Über Metallhydroxyde. I. *R.* LII. 499.
— M. H., Besteht ein Antagonismus zwischen Alkaloiden und Salzen? *R.* L. 635.
— Hervorrufung und Unterdrückung von Glykosurie durch Elektrolyte beim Kaninchen. *R.* L. 635.
Fitz-Gerald, F. A. J., Carborundum. *R.* L. 512.
Foote, H. W., Löslichkeit von Kalium- und Baryumnitrat und von Kalium- und Baryumchlorid. *R.* LIII. 511.
— u. H. S. Bristol, Löslichkeit von Baryum- und Merkurichlorid. *R.* LIII. 511.
Forbes, G. S., u. L. J. Henderson, siehe Th. W. Richards.
Forch, C., Die bei dem Lösen von Naphtalin in verschiedenen Lösungsmitteln auftretende Wärmetönung. *R.* LI. 251.
— Regelmässigkeiten der Molekularvolumina von anorganischen Salzen in wässeriger Lösung. *R.* LI. 251.
— Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. *R.* LI. 368.
— Spezifische Wärme der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. *R.* LI. 250.
Forcrand, R. de, Cours de Chimie. *R.* LIII. 127.
Forssell, J., siehe J. Locke.
Förster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen. *R.* LIII. 382.
Fouqué, Bauschanalysen und ihre Deutung. *R.* L. 615.
Fowler, R. E., siehe H. R. Carveth.
Fox, C. J. J., u. W. Herz, siehe R. Abegg.
Fraenkel, P., Methode zur Bestimmung der Reaktion des Blutes. *R.* L. 638.
Frankenhäuser, F., Die Wärmestrahlung, ihre Gesetze und ihre Wirkungen. *R.* L. 512.
Frankland, P. F., u. J. Harger, Stellungsisomerie und optische Aktivität. *R.* LII. 750.
Franz, F., Wirkung des neutralen schwefligsauren Natriums, des aldehyd- und des acetonschwefligsauren Natriums, sowie einiger anderer Salze auf Kaulquappen. *R.* L. 124.
— siehe E. Rost.
Fraunberger, F., siehe W. Muthmann.
Frazer, J. C. W., siehe H. N. Morse.
Frenzel, C., Die Grundlagen der exakten Naturwissenschaften. *R.* LII. 374.
Freund, I., The Study of Chemical Composition. *R.* LII. 501.
Fricks Physikalische Technik. *R.* LII. 122.
Friderich, R., siehe Ph. A. Guye.
Friedheim, C., Leitfaden für die quantitative chemische Analyse. *R.* LII. 376.
— siehe A. Hilger.
Friend, J. A. N., Bestimmung des Hydroperoxyds mittels Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat. *R.* L. 371.

Friend, J. A. N., Einfluss des Kaliumpersulfats auf die Bestimmung des Hydroperoxyds. *R.* LII. 640.
— siehe T. S. Price.
Fuchs, J., siehe E. Knoevenagel.
Fuld, E., Zeitgesetz des Fibrinfermentes. *R.* LI. 123.
Furcht, M., siehe R. Wegscheider.

Galitzin, B., Festigkeit des Glases. *R.* L. 620.
— u. J. Wilip, Brechungsindizes bei dem kritischen Punkt. *R.* L. 620.
Geer, William C., Kristallisation in Systemen mit drei Komponenten. *R.* LIII. 505.
Geissler, K., Kegelschnitte und ihr Zusammenhang durch die Kontinuität der Weitenbehaftungen. *R.* LII. 512.
Gessard, C., Oxydasen der Tintenfische. *R.* L. 488.
Getman, F. H., Laboratory Exercises in Physical Chemistry. *R.* L. 378.
— Modell zur Demonstration der Hittorfschen Theorie der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. *R.* LIII. 374.
Gibbs, J. Willard, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik. *R.* LIII. 512.
Gies, W. J., siehe J. Loeb.
Gilchrist, Lachlan, Elektrolyse saurer Anilinlösungen. *R.* LIII. 509.
Gimingham, C. T., siehe C. Le Rossignol.
Giran, H., Umwandlungswärme des weissen Phosphors in den roten. *R.* L. 489.
— Verbrennungswärme des Phosphors und Phosphorsäureanhydrid. *R.* L. 488.
Godlewski, T., Dissociation der Elektrolyte in alkoholischen Lösungen. *R.* LI. 751.
Goebel, J. B., Genauere Zustandsgleichung der Gase. L. 238.
— Modifikation der van't Hoffschen Theorie der Gefrierpunktserniedrigung. LIII. 213.
Goldschmidt, H., u. V. Scholz, Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse des Malonsäurediäthylesters. *R.* LI. 383.
— E., siehe E. Cohen.
— V., u. Fr. E. Wright, Lösungskörper und Lösungsgeschwindigkeiten beim Calcit. *R.* LIII. 368.
Goodson, E. E., siehe H. M. Dawson.
Goodwin, H. M., u. R. Haskell, Elektrisches Leitvermögen sehr verdünnter Lösungen von Salz- und Salpetersäure. *R.* LII. 630.
Goppelsröder, F., Studien über die Anwendung der Kapillaranalyse. *R.* LII. 504.
Gouy, M., Einfluss der Temperatur auf die elektrokapillaren Erscheinungen. *R.* L. 489.
Graeser, P., Optische Eigenschaften der Oxyde einiger edlen Metalle. *R.* LII. 242.
Gräfenberg, L., Zur Kenntnis des Ozons. *R.* LI. 376.
Graham, J. C., Diffusion von Salzen in Lösung. L. 257.
— Diffusion von Salzen in Lösungen. *R.* LI. 508.
Gray, A. W., Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladung. *R.* LII. 757.
Green, A. G., u. A. G. Perkin, Konstitution des Phenolphtaleïns. *R.* L. 370.
Grimm, C., Physikalische Eigenschaften von Silberspiegeln. *R.* LI. 254.
Groth, P., Einleitung in die chemische Kristallographie. *R.* LII. 380.
Grujitsch, S., Radium. *R.* L. 253.
Grünbaum, F., Absorptionsmessungen an wässerigen Farbstofflösungen. *R.* LI. 256.
— siehe F. F. Martens.
Grüneisen, E., siehe F. Kohlrausch.
Grunmach, L., Einfluss der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure—Wassermischungen. *R.* LII. 241.
— Oberflächenspannung und Molekulargewicht von verflüssigtem Stickstoffoxydul. *R.* LI. 744.
— Volumenänderung des Quecksilbers beim Übergang aus dem starren in den flüssigen Zustand, und thermische Ausdehnung des starren Quecksilbers. *R.* LI. 253.
Grüters, M., siehe F. W. Küster.
Guertler, W., Sauerstoffentwicklung aus dem Kuprimetaborat. *R.* LI. 373.
Gundry, Ph. G., Mittlere Spannung von Elektroden unter der Wirkung von Wechselströmen. LIII. 177.
Günther, E., Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. *R.* LII. 256.
Gustavson, G., Verbindungen des Aluminiumchlorids, die Fermentfunktionen aufweisen. *R.* L. 493.
Gutbier, A., Chemisches Praktikum für Mediziner. *R.* LII. 253.
— u. W. Wagenknecht, Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd. *R.* LI. 379.
Guth, M., siehe A. Martens.
Guthe, K. E., Das Silbercoulometer. *R.* LI. 754.
Guttmann, L. F., Prozenttabellen für die Elementaranalyse. *R.* LII. 126.
Guye, Ph. A., u. E. Friderich, Gleichung der Flüssigkeiten. Zweite Mitteilung. *R.* LIII. 112.

Gwyer, A. G. C., siehe M. W. Travers.

Haber, F., Elektrodenpotentiale. *R.* L. 113.
— u. F. Richardt, Das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen. *R.* LI. 374.
Hagenbach, A., u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektren. *R.* LIII. 255.
Hahn, O., Neues radioaktives Element, welches Thoriumstrahlung aussendet. LI. 717.
Halberstädter, L., Lichtbehandlung nach Dreyer. Theorie der Sensibilisierung und Prüfung einiger Sensibilisatoren. *R.* L. 125.
Hale, C. F., u. A. W. Browne, siehe W. P. Bradley.
Hall, E. S., u. W. B. Holmes, siehe A. Smith.
Hallwachs, W., Strahlung des Lichtbogens. *R.* LIII. 121.
— Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie. *R.* LIII. 121.
Hamburger, H. J., Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Band II. *R.* L. 254.
Hann, A. C. O., u. A. Lapworth, Reaktionen, bei denen eine Kohlenstoffverbindung Cyanwasserstoff addiert. 4. Teil. *R.* LII. 639.
Hanson, E. K., siehe R. S. Morrell.
Hantzsch, A., Grundriss der Stereochemie. *R.* LII. 250.
Harger, J., siehe P. F. Frankland.
Hartley, W. N., Absorptionsspektrum von p-Nitrosodimethylanilin. *R.* LII. 112.
— E. G. J., siehe E. of Berkeley.
Haskelt, R., siehe H. M. Goodwin.
Hecht, Jos., siehe R. Wegscheider.
Heckel, W., siehe E. Knoevenagel.
Heidenhain, M., Anfärbungen mikroskopischer Schnitte und fester Eiweisskörper. *R.* LI. 245.
— Chemische Umsetzungen zwischen Eiweisskörpern und Anilinfarben. *R.* LI. 245.
Heim, C., Steigerung der Kapazität der Akkumulatoren. *R.* LI. 253.
Helm, G., Theorien der Elektrodynamik. *R.* LII. 251.
Henderson, J., siehe J. W. Walker.
— L. J., u. G. S. Forbes, siehe Th. W. Richards.
Henri, V., Wirkungen der Enzyme, der Toxine und Antitoxine und der Agglutinine. LI. 19.
— u. S. Lalou, Einwirkung des Emulsins auf Salicin und Amygdalin. Theorie der Wirkung des Emulsins. *R.* L. 495.
Henri, V., u. Laguier des Bancels, Wirkungsgesetz des Trypsins auf Gelatine. *R.* L. 493.
Herissey, H., siehe E. Bourquelot.
Herz, W., siehe R. Abegg.
— u. C. J. J. Fox, siehe R. Abegg.
— u. M. Knoch, Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. I. *R.* LI. 748.
— u. G. Muhs, Löslichkeit einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure. *R.* LI. 501.
— — Umsetzungen von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge. *R.* LII. 497.
Herzog, R. O., Biologie der Hefe. *R.* LI. 243.
— Fermentreaktion und Wärmetönung. *R.* LI. 243.
— Über alkoholische Gärung. I. *R.* LI. 243.
Heusler, Fr., Ferromagnetische Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle. *R.* L. 248.
— Chemische Technologie. *R.* LIII. 380.
Heydweiller, A., Ist die Magnetisierungszahl der Eisen- und Mangansalzlösungen abhängig von der Feldstärke? *R.* LI. 255.
Heyl, P. R., Eigenschaften der stromleitenden Materie. I. Zugfestigkeit. II. Schmelzpunkt. *R.* LI. 755.
Heyn, E., Kupfer und Sauerstoff. *R.* LI. 379.
Hiber, Gravitation. *R.* L. 256.
Hildebrandt, F., siehe J. Wagner.
Hilger, A., u. C. Friedheim, Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. *R.* LIII. 380.
Hillebrand, W. F., u. S. L. Penfield, Alunit- und Jarositgruppe. *R.* L. 509.
Hilton, H., Violas Methode der Ableitung der Kristallachsen aus dem Prinzip der Homogenität. *R.* L. 506.
Himstedt, F., Radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen. *R.* LII. 239.
Hines, M. A., siehe G. B. Baxter.
Hinrichsen, F. W., u. E. Sachsel, Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle. L. 81.
Hirschwald, J., Neues Mikroskopmodell und „Planimeterokular" zur geometrischen Gesteinsanalyse. *R.* LIII. 368.
Hittorf, W., Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. *R.* L. 243.
Höber, R., Die Hydroxylionen des Blutes. *R.* L. 637.
Hoff, J. A. van't, Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Erstes Heft. *R.* LII. 510.

Hoff, J. A. van't, Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXVIII. *R.* LII. 244.
— u. H. Barschall, Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXX. *R.* LII. 245.
— u. G. Bruni, Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers. XXVII. *R.* LII. 244.
— u. G. Just, Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salsablagerungen. XXXI. *R.* LII. 245.
— u. W. Meyerhoffer, Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXII. *R.* LII. 246.
— Beziehungen der physikalischen Chemie zur Physik und Chemie. *R.* LIII. 374.
Hoffmann, Fr., u. K. Langbeck, Löslichkeitsbeeinflussung. LI. 385.
— J., Radium in Schlaggenwald. *R.* L. 620.
— Theorie der Steinkohlenbildung. *R.* L. 640.
Hofmann, R., Nachweis von Komplexbildungen bei Säuren mit Hilfe der Isohydrie. LI. 59.
Holleman, A. F., A Laboratory Manual in Organic Chemistry for Beginners. *R.* L. 376.
— Lehrbuch der unorganischen Chemie. *R.* LII. 507.
Hollmann, R., Spaltung wasserhaltiger Mischkristalle. II. L. 567.
Holmes, W. B., u. E. S. Hall, siehe A. Smith.
Hosking, R., Elektrische Leitfähigkeit und Fluidität von Lösungen. *R.* LI. 511.
Hudson, C. S., Hydratbildung des Milchzuckers in Lösung. L. 273.
Hueppe, F., Kraft und Stoffwechsel im Hochgebirge. *R.* L. 632.
Hüfner, G., u. W. Küster, Das Verhältnis der Gewichte, in welchen sich das Hämochromogen mit Kohlenoxyd verbindet. *R.* LII. 497.
Hunter, M. A., Zerfallgeschwindigkeit des Stickoxyduls. LIII. 441.

Issajew, W., Hefekatalase. *R.* LI. 128.
Iterson jun., G. van. Ableitung einiger bekannten Formeln aus einer allgemeinen Zustandsgleichung. LIII. 633.
Ites, P., Absorption des Lichts und Farbe in kristallisierten Körpern. *R.* L. 621.

Jäger, F. M., Kristallographisch-optische Studien an den binären Komplexen, welche im chemischen Gleichgewichtssysteme: Silbernitrat, Bernsteinsäurenitril und Wasser existenzfähig sind. *R.* L. 622.
Jäger, F. M., Kristalldiagnose der Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen. *R.* LIII. 370.
— W., Thermochemie der Normalelemente mit verdünnter Lösung. *R.* LI. 253.
— u. H. v. Steinwehr, Erhöhung der kalorimetrischen Messgenauigkeit durch Anwendung von Platinthermometern. *R.* LI. 252.
— — Zur kalorimetrischen Messung von Verbrennungswärmen. LIII. 153.
Jagič, N., siehe K. Landsteiner.
Jahn, H., Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissociierter Elektrolyte. L. 129.
Jaumann, G., Grundlagen der Bewegungslehre. *R.* LII. 508.
Jeans, J. H., The Dynamical Theorie of Gases. *R.* LII. 509.
Jodlbauer, A., Wirkung photodynamischer (fluoreszierender) Substanzen auf Paramäzien und Enzyme bei Röntgen- und Radiumbestrahlung. *R.* L. 128.
— siehe A. v. Tappeiner.
Johnsen, A., Anomale Mischkristalle. *R.* L. 617.
— — Kristallvolumen. *R.* L. 617.
Johnson, F. M. G., siehe J. H. Pollok.
— G. W., siehe H. T. Barnes.
Johnston, M. E., u. E. Elvove, siehe J. H. Kastle.
Jones, H. C., Atomgewicht des Lanthans. *R.* LI. 375.
— Wirkung eines associierten Lösungsmittels auf die Association eines andern associierten Lösungsmittels. *R.* LII. 758.
— u. H. P. Bassett, Einfluss der Temperatur auf die Kristallwassermenge. LII. 231.
— — Relative Geschwindigkeiten der Ionen des Silbernitrats in Gemischen von Alkoholen und Wasser und Leitfähigkeit derartiger Gemische *R.* LIII. 374.
— u. Ch. G. Caroll, Leitvermögen gewisser Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel. Beziehungen zwischen Leitvermögen und Zähigkeit. *R.* LIII. 375.
— H. O., Optisch aktive Stickstoffverbindungen. *d*- und *l*-Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze. *R.* L. 368.
— Studium der Isomerie und der optischen Aktivität von fünfwertigen Stickstoffverbindungen. *R.* L. 245.

Jones, H. O., siehe J. Dewar.
Jordis, E., Doppelsalze des Antimontrichlorids. *R.* L. 757.
— u. E. Kanter, Geschichtliche Entwicklung der Theorien über die Konstitution von Portlandcement. *R.* LIII. 116.
Jorissen, W. P., u. L. Th. Reicher, Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen des Indigos. *R.* LI. 127.
Jungius, C. L., Umlagerung zwischen einigen isomeren Glukosederivaten und Mutarotation der Zuckerarten. LII. 97.
— siehe C. A. Lobry de Bruyn.
Jüptner, H. Freiherr v., Grundzüge der Siderologie. *R.* LII. 377.
— Lehrbuch der physikalischen Chemie. *R.* L. 381.
— Neuere Ergebnisse der metallurgischen Forschung. *R.* LIII. 369.
Just, G., siehe J. H. van't Hoff.

Kanitz, A., Einfluss der Hydroxylionen auf die tryptische Verdauung. *R.* LI. 246.
— Titration von hochmolekularen Fettsäuren. *R.* L. 627.
Kanter, E., siehe E. Jordis.
Kastle, J. H., M. E. Johnston u. E. Elvove, Hydrolyse von Äthylbutyrat durch Lipase. *R.* LI. 637.
— u. A. S. Loewenhart, Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd II. *R.* LIII. 250.
— siehe A. S. Loewenhart.
Kauffmann, H., Konstitution der α-Pyridone. *R.* LI. 382.
— Radiumstrahlen und Benzolderivate. *R.* LII. 494.
— Über Fluoreszenz. VI. Mitteilung. *R.* LII. 494.
— Wirkung auxochromer Gruppen. *R.* LII. 247.
— Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution bei chemischen Verbindungen. *R.* L. 379.
Kauffmann, H., u. A. Beisswenger, Das Ringsystem des Benzols. *R.* L. 625.
— — Lösungsmittel und Fluoreszenz. L. 350.
— — Über Fluoreszenz. V. Mitteilung. *R.* LII. 494.
Kelvin, L., Natur der Radiumemanationen. *R.* LI. 510.
Kenrick, Frank B., Mechanisches Modell zur Illustration der Gasgesetze. *R.* LIII. 506.
Kerp, W., Gebundene schweflige Säuren. *R.* L. 122.
— — — — Nachtrag. *R.* L. 122.
— Schweflige Säure im Wein. 1. Abhandlung: Allgemeines über die schweflige Säure im Wein. 2. Abhandlung: Aldehydschweflige Säure im Wein. *R.* L. 122.
Kettembeil, W., Zur Kenntnis der Amalgame. *R.* LI. 375.
Kiebitz, F., siehe U. Behn.
Kirchhoff, F., Molekulargrösse des Jods in seinen Lösungen. *R.* LI. 749.
Klein, F., Eine zeitgemässe Umgestaltung des mathematischen Unterrichts an den höhern Schulen. *R.* L. 383.
Kleinpeter, H., Erkenntnistheorie der Naturforschung der Gegenwart. *R.* LII. 378.
Knapp, A. W,, Vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metallegierungen. *R.* L. 128.
Knipscheer, M., Intramolekulare Atomverschiebung bei Azoxybenzolen. *R.* LI. 750.
Knoch, M., siehe W. Herz.
Knoevenagel, E., u. J. Fuchs, Verhalten des Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylesters bei höhern Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr. *R.* LI. 384.
— u. W. Heckel, Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Palladiummohr. *R.* LI. 384.
— Verhalten des Benzhydrols beim Erhitzen in Gegenwart von Kupferpulver. *R.* LI. 384.
— u. A. Tomasczewski, Verhalten des Benzoins bei höhern Temperaturen und in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen. *R.* LI. 500.
Koch, W., Die Lecithane und ihre Bedeutung für die lebende Zelle. *R.* LI. 245.
— Lecithin, Kephalin und Cerebrin aus Nervensubstanz. *R.* LI. 245.
Kohlrausch, F., Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze im Wasser bei 18°. L. 355.
— Temperaturkoeffizienten der Ionen im Wasser. *R.* L. 114.
— u. E. Grüneisen, Leitvermögen wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen. *R.* LI. 744.
— u. F. Mylius, Wässerige Lösungen des Magnesiumoxalats. *R.* LI. 744.
— u. H. v. Steinwehr, Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung. *R.* L. 113.
Kolbeck, F., u. P. Uhlich, Untersuchung verschiedener Mineralien auf Radioaktivität mittels des photographischen Verfahrens. *R.* L. 617.

Komiteebericht über das Kadmiumelement an das American Institute of Electrical Engineers. *R.* LIII. 511.
Konen, H., siehe A. H. Hagenbach.
König, E., Dreifarbenphotographie nach der Natur. *R.* L. 377.
Konowalow, D., Das kritische Gebiet der Lösungen und die Erscheinungen der Opaleszenz. *R.* LI. 249.
— Trübung kritischer Lösungen. *R.* LI. 249.
Koppel, J., Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze. LII. 385.
Kösters, W., Der Gummidruck. *R.* LII. 253.
Kowalski, T. v., u. B. Zdanowski, Neue Methode für die Messung flüssiger elektrolytischer Widerstände und einige ihrer Anwendungen *R.* LI. 750.
Kraft, K., siehe W. Muthmann.
Kraus, Ch. A., Elektrisches Leitvermögen von Lösungen in Methylalkohol in der Nähe ihrer kritischen Temperatur I. u. II. *R.* LIII. 370.
Kremann, R., Einfluss der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf die Ozonbildung. *R.* LI. 376.
Krische, P., Wie studiert man Chemie? *R.* LII. 125.
Kröhnke, O., Oxydationsverfahren bei der Abwässerreinigung. *R.* LI. 125.
Krüger, F., Verwendung des Wehneltunterbrechers zur Messung von Dielektrizitätskonstanten nach der Nernstschen Methode. LI. 739.
Krüss, P., Absorption organischer Farbstoffe im Ultraviolett. LI. 257.
Kuenen, J. P., Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. *R.* L. 506.
Kullgren, C., Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen. Erwiderung an Herrn Euler. LI. 108.
Küppers, E., siehe H. Biltz.
Kurlbaum, F., u. G. Schulze, Pyrometrische Untersuchungen an Nernstlampen und Hohlkörpern aus Nernstmasse. *R.* LII. 248.
Küster, F. W., Hydrate der Salpetersäure. *R.* L. 625.
— Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. *R.* LII. 505.
— Molekulargewichtsbestimmung an festen Lösungen. 3. Mitteilung. L. 65.
— Reines Natriumhydroxyd. *R.* LII. 494.
— u. G. Dahmer, Molekulargewichtsbebestimmung an festen Lösungen. 4. Mitteilung. LI. 222.
Küster, F. W., u. M. Grüters, Zerfall von gelöster Soda in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd. *R.* LI. 382.
— W., siehe G. Hüfner.

Laar, J. J. van, Elektrometrisches Verhalten von Amalgamen und Legierungen. *R.* LI. 369.
— Schmelzlinie von Zinnamalgam. *R.* LI. 369.
— Spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen. *R.* LI. 255.
— Über die Theorie der nichtverdünnten Lösungen. *R.* LI. 370.
— Verlauf der Schmelzlinien fester Legierungen der Amalgame. *R.* LI. 369.
Laboratorium, Das chemische des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. *R.* L. 382.
Laguier des Bancels, siehe V. Henri.
Lalou, S., siehe V. Henri.
Lamb, A. B., siehe G. B. Baxter.
Landsteiner, K., Bemerkung zur Mitteilung von Jean Billitzer: Theorie der Kolloide. II. LI. 741.
— u. N. Jagić, Analogien der Wirkungen kolloidaler Kieselsäure mit den Reaktionen der Immunkörper. *R.* L. 638.
Langbeck, K., siehe Fr. Hoffmann.
Langbein, H., Auswahl der Kohlen. *R.* LII. 505.
Langley, J. P., Mögliche Veränderung der Sonnenstrahlung und ihr wahrscheinlicher Einfluss auf die Temperatur der Erde. *R.* LIII. 378.
Lapham, H., siehe J. Briggs.
Lapworth, A., Einwirkung der Halogene auf Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten. *R.* L. 364.
— Reaktionen, bei denen eine Kohlenstoffverbindung Cyanwasserstoff addiert. 1. Teil. *R.* LII. 116.
— — 2. Teil. *R.* LII. 117.
— — 3. Teil. *R.* LII. 118.
— siehe A. C. O. Hann.
Lauder, A., u. C. K. Tinkler, siehe J. J. Dobbie.
Le Chatelier u. O. Boudouard, High Temperature Measurements. *R.* LIII. 252.
Ledoux-Lebard, Action de la lumière sur la toxicité de l'éosine et de quelques autres substances pour les paramécies. *R.* L. 125.
Legahn, A., Physiologische Chemie. I. Assimilation. II. Dissimilation. *R.* LIII. 253.
Lehfeld, R. A., Elektrochemistry. *R.* LII. 252.
— Gesamte und freie Energie des Bleisammlers. *R.* L. 500.

Lehmann, O., Flüssige Kristalle. *R.* LI. 756.
— Künstlicher Dichroismus bei flüssigen Kristallen. *R.* L. 244.
Lemcke, N., siehe L. Pissarjewsky.
Lerch, F. v., Oberflächenspannung und Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. *R.* LI. 247.
Lessing, A., siehe W. Nernst.
Levin, W., Methodisches Lehrbuch der Chemie und Mineralogie. *R.* LII. 506.
Lewis, N., Hydratation in Lösung. LII. 224.
— Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse. LII. 310.
Lewkojeff, J., u. G. Tammann, siehe N. Wergin.
Lewkowitsch, J., Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. *R.* LII. 511.
Lichty, D. M., Geschwindigkeit der Esterbildung und elektrische Leitfähigkeit der α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren. *R.* LI. 747.
Liebermann, C., Zur Frage nach der Isozimtsäure. *R.* L. 628.
— L., Fermentwirkungen. *R.* LIII. 118.
Lincio, G., Das angebliche Vorkommen von Germanium in den Mineralien Euxenit, Samarskit usw. *R.* L. 616.
— Kristallographische Kenntnis des Quarzes. *R.* LIII. 368.
Lincoln, A. T., Benzol, Essigsäure und Wasser. *R.* LIII. 505.
Linders, O., Die für Technik und Praxis wichtigsten physikalischen Grössen. *R.* L. 249.
— Formelzeichen. *R.* LII. 506.
Löb, W., Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs. *R.* LI. 501.
Loeb, J., Befruchtung von Seeigeleiern durch Seesternsamen. *R.* L. 753.
— Eireifung. *R.* LI. 244.
— Erregende und hemmende Wirkung der Elektrolyte auf Muskelzuckungen und auf die Überempfindlichkeit der Haut. *R.* LI. 244.
— Ist die erregende und hemmende Wirkung der Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? *R.* LI. 244.
— Relative Giftigkeit von destilliertem Wasser, Zuckerlösungen und Lösungen von einzelnen Bestandteilen des Seewassers für Seetiere. *R.* L. 753.
— u. W. J. Gies, Entgiftende Ionenwirkungen und Rolle der Wertigkeit der Kationen bei diesen Vorgängen. *R.* LI. 244.
— Studies in General Physiology. *R.* LIII. 127.
Lobry de Bruyn, Führen die Ionen während der Elektrolyse das Lösungsmittel mit? *R.* LI. 371.
— u. E. Cohen, Leitvermögen von Hydrazin und von darin aufgelösten Stoffen. *R.* LI. 749.
— u. J. W. Dito, Siedepunktskurve des Systems Hydrazin + Wasser. *R.* LI. 370.
— u. C. L. Jungius, Kristallisation und Dissociation in fester Lösung. *R.* LI. 256.
— — Nickelsulfathydrate in Methylalkohollösung: Leitvermögen von Nickelsulfathydraten in Methylalkohollösung. *R.* LI. 371.
— u. S. Tijmstra Bz, Mechanismus der Ätherbildung aus Halogenalkyl, bzw. Halogendinitrobenzol und Alkoholat. L. 436.
Locke, J., u. J. Forsell, Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersulfatlösungen. *R.* LII. 632.
Lockemann, G., Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Atomtheorie. *R.* LIII. 256.
Loewenhart, A. S. u. J. H. Kastle, Katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und Mechanismus der induzierten Oxydation. *R.* LIII. 249.
— siehe J. H. Kastle.
Loewy, A., u. N. Zuntz, Mechanismus der Sauerstoffversorgung des Körpers. *R.* L. 638.
Lorenz, H., Lehrbuch der technischen Physik. *R.* L. 255.
— L., Oeuvres scientifiques. *R.* L. 380.
Lo Surdo, A., Angebliche Gewichtsänderungen bei chemischen Reaktionen. *R.* LI. 748.
Lowry, T. M., Dynamische Isomerie. Dritter Teil. *R.* LII. 750.
— u. W. Robertson, Dynamische Isomerie. Zweiter Teil. *R.* LII. 749.
— siehe W. R. Bousfield.
Lucas, R., Feuerschwindung. LII. 327.
— L. B, siehe H. T. Barness.
Ludwig, Th., Schmelzbarkeit und Zusammensetzung der Tone. *R.* LIII. 245.
Lunge, G., Beiträge zur chemisch-technischen Analyse. *R.* L. 754.
— Theorie des Bleikammerprozesses. *R.* LII. 498.
— u. G. P. Pollitt, Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch die Kontaktwirkung von Eisenoxyd. *R.* LI. 125.
Luther, R., Bemerkung zu Fischers Arbeit: Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale. LII. 626.
— siehe W. Ostwald.

Luther, R., u. F. J. Brislee, Anodische Zersetzungsspannungskurve von Salzsäure an Platinelektroden. L. 595.
— u. F. Weigert, umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. Anthracen und Dianthracen. I. LI. 297.
— — — II. LIII. 385.
— u. W. H. Uschkoff, Chemische Wirkung der Röntgenstrahlen. *R.* LIII. 117.

Mac Callum, u. John Bruce, Einfluss von Calcium und Baryum auf die Harnabsonderung. *R.* L. 635.
Mach, E., Die Mechanik in ihrer Entwicklung. *R.* LII. 251.
Madsen, Th., Immunität. *R.* LII. 500.
— Verhalten des Diphtheriegiftes. *R.* LI. 247.
— u. L. Walbum, Toxine und Antitoxine, *R.* LII. 500.
— siehe S. Arrhenius.
Maey, E., Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen. L. 200.
Marckwald, W., siehe R. Börnstein.
Marshall, H., siehe L. Dobbin.
Martens, A., u. M. Guth, Königliches Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule zu Berlin. *R.* LII. 123.
— F. F., u. F. Grünbaum, Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers. *R.* LI. 256.
Martinsen, H., Reaktionskinetik der Nitrierung. L. 385.
Marx, A., L'Ether principe universel des forces. *R.* LIII. 381.
— E., Flammenleitung. *R.* LI. 255.
Mathias, E., Liquidogene Theorie der Flüssigkeiten. *R.* L. 487.
Matthaei, G. L. C., Vegetabilische Assimilation und Atmung. *R.* LII. 501.
Mayer, H., Blondlots N-Strahlen. *R.* LII. 127.
Mc Clelland, J. A., Durchdringende Radiumstrahlen. *R.* LI. 627.
— Emanation des Radiums. *R.* LI. 512.
Mc Clung, B. K., Einfluss der Temperatur auf die durch Röntgenstrahlen hervorgebrachte Ionisation in Gasen. *R.* L. 499.
— Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Ionen in der Luft, Lufttemperatur. *R.* L. 499.
McCoy, H. N., Dissociationskonstante des Phenolphtaleïns und Anwendung dieses Stoffs als Indikator. *R.* LI. 636.
— Gleichgewicht im System: Natriumcarbonat, -bicarbonat, Kohlendioxyd und Wasser. *R.* LIII. 248.
McCoy, Gasentwicklungsapparat. *R.* LII. 496.
McIntosh, D., u. B. D. Steele, Verflüssigte Hydride des Phosphors, Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel. I. *R.* LI. 630.
— siehe E. H. Archibald.
— u. E. Archibald, siehe J. W. Walker.
Mc Kenzie, A., Asymmetrische Synthesen. *R.* LII. 118.
Mehliss, O., Wärmeleitung des Argons, bestimmtnach der Methode von Stefan-Winkelmann. *R.* LI. 254.
Melczer, G., siehe G. Doby.
Meldrum, A. N., Avogadro and Dalton. *R.* LII. 507.
Mercator, G., Die photographische Retusche. *R.* LIII. 254.
Merriam, E. S., siehe W. Nernst.
Metcalf, M. V., Feste Peptonhäutchen auf einer Wasserfläche. LII. 1.
Meyer, E. v., Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren. *R.* L. 248.
— H., Die neuern Strahlungen. *R.* LI. 758.
— J., Atomgewicht des Fluors. *R.* LI. 373.
Meyerhoffer, W., Knicke in den Löslichkeitskurven. *R.* LIII. 508.
— Reziproke Salzpaare. IV. LIII. 513.
— Schmelzpunkte und Ausscheidungsfolge von Mineralien. *R.* L. 510.
— siehe J. H. van't Hoff.
Michaelis, L., Bindungsgesetze von Toxin und Antitoxin. *R.* LII. 384.
Miethe, A., Dreifarbenphotographie nach der Natur. *R.* L. 377.
Miller, J., siehe J. B. Cohen.
Mills, J. E., Molekularanziehung. *R.* LIII. 506.
— Molekulare Anziehung. III. *R.* LIII. 510.
— Zahlenwerte der Elemente. *R.* L. 502.
Milroy, I. A., Einfluss inaktiver Substanzen auf die optische Drehung der Glukose. L. 443.
Mittasch, A., Apparat zur Aufzeichnung mit Gasentwicklung verbundener chemischer Vorgänge und seine Anwendbarkeit für das Studium der allmählichen Zersetzung von Nitrozellulose. *R.* L. 639.
— Bemerkung zu der Arbeit von C. L. Jungius: Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehrern aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen. L. 613.
Moissan, H., Darstellung und Eigenschaften der Hydride des Rubidiums und Cäsiums. *R.* L. 488.
— Elektrische Nichtleitfähigkeit der Metallhydride. *R.* L. 488.

Moissan, H., u. J. Dewar, Erstarrung des Fluors und Vereinigung des festen Fluors mit flüssigem Wasserstoff. *R.* L. 489.
Moll, L., Künstliche Umwandlung von Albumin in Globulin. *R.* L. 636.
Möller, J., Elektrochemische Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen. *R.* L. 376.
Monographien über angewandte Elektrochemie. XI. XV. *R.* LI. 758.
Morgan, J. L. R., Dissociation des Bleinitrats. *R.* LII. 631.
Moritz, B., Antimondoppellaktate. *R.* LII. 496.
Morrell, R. S., u. E. K. Hanson, Dynamische Isomerie der α- und β-Krotonsäuren. Erster Teil. *R.* LII. 748.
— — Spaltung der $\alpha\beta$-Dihydroxybuttersäure in ihre optisch-aktive Konstituenten. *R.* L. 367.
Morse, H. N., u. J. C. W. Frazer, Neuer elektrischer Ofen. *R.* LIII. 510.
— H. W., Spektren vom Wehneltschen Unterbrecher. *R.* LIII. 378.
Mott, W. R., siehe H. E. Patten.
Mügge, O, Regelmässige Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art. *R.* L. 621.
Muhs, G., siehe W. Herz.
Müller, A., Klassifikation der Kolloide. *R.* LI. 376.
— E., Lichtabsorption wässeriger Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen. *R.* LI. 256.
— Optische Studien am Antimonglanz. *R.* L. 617.
— H., Die Misserfolge in der Photographie. *R.* LIII. 254.
— W. J., u. K. Dürkes, Titration der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat. *R.* LI. 123.
Muthmann, W., u. K. Kraft, Cer und Lanthan. *R.* L. 626.
— u. F. Fraunberger, Passivität der Metalle. *R.* LIII. 112.
Mylius, F., siehe F. Kohlrausch.

Name, R. G. van, Krokoitkristalle von Tasmanien. *R.* L. 511.
— Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid. *R.* LI. 379.
Narbutt, J. v., Schmelz-, Siede- und Dampfkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol, und die Schmelzkurven der Gemische von Diphenylamin und Phenanthren. LIII. 697.
Naumann, K., siehe J. Tafel.
Neelmeier, W., Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren. *R.* LI. 749.
Neisser, M., Bemerkungen zur Arrheniusschen Agglutininverteilungsformel. *R.* LII. 499.
— Molekulargewichtsbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen. *R.* LI. 368.
Nernst, W., Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle. *R.* LII. 239.
— Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische von Toxin und Antitoxin. *R.* LII. 499.
— Strahlung der Gase. *R.* LIII. 124.
— Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen. *R.* LIII. 247.
— u. J. O. W. Barrat, Elektrische Nervenreizung durch Wechselströme. *R.* LII. 496.
— u. W. Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie. *R.* LII. 512.
— u. A. Lessing, Wanderung galvanischer Polarisation durch Platin- und Palladiumplatten. *R.* LIII. 246.
— u. E. S. Merriam, Theorie des Reststroms. LIII. 235.
— u. E. H. Riesenfeld, Elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel. *R.* 50. 242.
— u. A. Schönfliess, Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. *R.* L. 379.
Nicol, J., u. T. Parnell, siehe O. W. Richardson.
Niemeyer, O., Verhältnis der spezifischen Wärmen von Argon und seine Änderung mit der Temperatur. *R.* LI. 254.
Noll, F., Embryonale Substanz. *R.* LI. 247.
Noyes, A. A., Physikalische Eigenschaften wässeriger Salzlösungen in Beziehung zur Ionentheorie. *R.* LII. 634.

Oechsler, R., siehe E. Wedekind.
Ohlmer, F., siehe M. Bodenstein.
Öholm, L. W., Hydrodiffusion der Elektrolyte. L. 309.
Ostwald, W., Bemerkung zu dem vorstehenden Bericht. L. 608.
— Elemente und Verbindungen. *R.* LII. 109.
— Éléments de Chimie inorganique. *R.* LI. 757.
— u. R. Luther, Manuel pratique des mesures physico-chimiques. *R.* LI. 757.
Otsuki, C., siehe J. Precht.

Parastschuk, S. W., siehe J. P. Pawlow.
Parnell, T., u. J. Nicol, siehe O. W. Richardson.
Parsons, Ch. L., Atomgewicht von Beryllium. *R.* LII. 629.

Patten, Harrison Eastman, Abscheidung von Aluminium aus Äthylbromidlösung. *R.* LIII. 509.
— Abscheidung von Zink aus einer Lösung von Zinkchlorid in Aceton. *R.* LIII. 508.
— u. W. Roy Mott, Zersetzungskurven von Lithiumchlorid in alkoholischen Lösungen und die elektrolytische Abscheidung von Lithium. *R.* LIII. 504.
Patterson, J., Ionisation der Luft bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. *R.* L. 505.
— T. S., Drehungsvermögen von weinsaurem Methyl, Äthyl und n-Propyl bei verschiedenen Temperaturen. *R.* L. 628.
— Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Verbindungen. 5. Teil. *R.* LII. 115. 6. Teil. *R.* LII. 116.
Pawlow, J. P., u. S. W. Parastschuk, Die ein und demselben Eiweissfermente zukommende proteolytische und milchkoagulierende Wirkung. *R.* LII. 499.
Pélabon, H., Wirkung des Wasserstoffs auf Silbersulfid in Gegenwart der Sulfide des Antimons und Arsens. *R.* L. 487.
Penfield, S. L., siehe W. F. Hillebrand.
Perkin, A. G., siehe A. G. Green.
— F. M., Elektrolytische Apparate. *R.* L. 500.
— Praktical Methods of Electrochemistry. *R.* LIII. 512.
Perman, E. P., u. G. A. S. Atkinson, Zersetzung des Ammoniaks durch die Hitze. *R.* LI. 633.
Peyram, G. B., Sekundäre Radioaktivität bei der Elektrolyse von Thoriumnitrat. *R.* LI. 752.
Pflüger, A., Farbe der Ionen. *R.* LI. 252.
Pfund, A. H., Studium des Selenelements. *R.* L. 499.
Pickel, G., Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff. *R.* LI. 373.
Pierce, G. W., Cooper-Hewitt-Quecksilberunterbrecher. *R.* LIII. 373.
Pissarjewsky, L., u. N. Lemcke, Einfluss des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstante. LII. 479.
Plotnikow, Joh., Gesetzmässigkeit in der chemischen Dynamik. LI. 603.
— Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen. LIII. 605.
Poggendorffs Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, IV. Band. *R.* LII. 127.
Poincaré, H., La théorie de Maxwell et les oscillations Hertziennes. *R.* LII. 253.
Pollitt, G. P., siehe G. Lunge.
Pollok, J. H., Bildungswärme von Beryllium-chlorid. *R.* L. 374.
— Zusammensetzung des Berylls. *R.* LII. 752.
Popoff, B., Neue Untersuchungsweise sphärolitischer Bildungen. *R.* LIII. 369.
Porter, R. A., Einfluss einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff auf das Bogenspektrum von Eisen, Zink, Magnesium und Zinn, verglichen mit dem Einfluss einer Atmosphäre von Ammoniak. *R.* LIII. 379.
Portius, Th., siehe E. Baur.
Portner, E. G., siehe P. Fireman.
Pottevin, H., Mechanismus der lipolytischen Wirkungen. *R.* L. 491.
— Umkehrbarkeit der lipolytischen Wirkungen. *R.* L. 494.
Pozzi-Escot, E., Diastatische Spaltung des Salols. *R.* L. 494.
— Traité élémentaire de physico-chimie ou lois générales des théories nouvelles des actions chimiques. *R.* LII. 126.
Precht, J., u. C. Otsuki, Reaktionsempfindlichkeit von Wasserstoffsuperoxyd. LII. 236.
Price, T. S., u. J. A. N. Friend, Einfluss des kolloidalen Platins auf Gemische von Caroscher Perschwefelsäure und Hydroperoxyd. *R.* LII. 748.

Ramsay, W., Versuch, die relativen Mengen von Krypton und Xenon in atmosphärischer Luft zu berechnen. *R.* L. 497.
— Sir W., Moderne Chemie. *R.* LIII. 254.
— u. J. N. Collie, Spektrum der Radiumemanation. *R.* LI. 631.
Raper, H. S., siehe J. B. Cohen.
Raschig, F., Theorie des Bleikammerprozesses. *R.* LII. 498.
Rauter, G., Anorganische chemische Industrie. *R.* L. 382.
Rayleigh, Lord, Kompressibilität von Gasen zwischen einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre Druck. LII. 75.
— Kompressibilitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd. *R.* LI. 627.
Rebenstorff, H., Differentialaräopyknometer. *R.* LI. 746.
— Kollodiummembran. *R.* LII. 497.
Reicher, L. T siehe W. P. Jorissen.
Reinisch, R., Astrolith, ein neues Mineral. *R.* LIII. 369.

Reinke, J., Philosophie der Botanik. *R.* LII. 503.
Reiss, E., Beziehung des Lecithins zu Fermenten. *R.* LIII. 120.
Richards, Th. W., u. R. Cl. Wells, Nephelometer. *R.* LI. 634.
— J. Henderson u. G. S. Forbes, Elimination von thermometrischer Nachwirkung und zufälligen Wärmeverlusten in der Kalorimetrie. LII. 551.
Richardson, O. W., Löslichkeit und Diffusion in Lösungen von dissociierten Gasen. *R.* LI. 512.
— J. Nicol u. T. Parnell, Diffusion des Wasserstoffs durch heisses Platin. *R.* LI. 512.
Richardt, F., siehe F. Haber.
Riecke, R., Beiträge zur Frage des Unterrichts in Physik und Astronomie an den höhern Schulen. *R.* LII. 124.
Ries, A., Kristallformen der Chloroplatinate der aliphatischen Amine. *R.* L. 511.
— Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate. *R.* L. 511.
Riesenfeld, E. H., Konzentrationsketten mit nichtmischbaren Lösungsmitteln. *R.* L. 243.
— Überführungszahl einiger Salze in Phenol. *R.* L. 243.
— siehe W. Nernst.
Rimbach, E., u. O. Weber, Einwirkung anorganischer Substanzen auf die Drehung von Lävulose und Glukose. *R.* LI. 473.
Rinne, F., Koenenit. *R.* L. 616.
— Lockerung des Kristallgebäudes von Zeolithen unter dem Einfluss von Salzsäure. *R.* L. 616.
— Richtungsverschiedenheiten bezüglich der Löslichkeit von Gipsblättchen. *R.* L. 616.
Roberts-Austen, W. C., u. T. K. Rose, Legierungen der Gold-Silberreihe. *R.* L. 496.
Robertson, P. W., Vergleichende Kryoskopie. Erster Teil. *R.* L. 246. Zweiter Teil. *R.* LII. 751.
— W., siehe T. M. Lowry.
Röhm, O., Massanalyse. *R.* L. 382.
Rollins, W., siehe J. Trowbridge.
Roloff, M., u. P. Berkitz, Leitfaden für das elektrotechnische und elektrochemische Seminar. *R.* L. 253.
Roozeboom, H. W. B., Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Zweites Heft. *R.* LII. 252.
— Phasengleichgewichte im System Acetaldehyd + Paraldehyd. *R.* LI. 750.
Roozeboom, H. W. B., u. A. H. W. Aten, Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudobinär sind. LIII. 449.
Rose, T. K., Silberkadmiumlegierungen. *R.* LII. 249.
— siehe W. C. Roberts-Austen.
Rossignol, C. Le, u. C. T. Gimingham, Geschwindigkeit des Abklingens der Thoremanation. *R.* LI. 627.
Rost, E., u. F. Franz, Vergleichende Untersuchung der pharmakologischen Wirkungen organisch gebundener schwefligen Säuren und neutralen schwefligsauren Natriums. *R.* L. 124.
Roth, P., siehe R. Behrend.
Rothe, R., Pentanthermometer. *R.* LII. 247.
Rudort, G., Spektralregelmässigkeiten und das Atomgewicht des Radiums. L. 100.
Rüdorff, F., Anleitung zur chemischen Analyse. *R.* LIII. 254.
Ruff, O., u. G. Fischer, Chloride des Schwefels, insbesondere das Schwefeldichlorid. *R.* L. 626.
Rügheimer, L., Molekulargewicht der Metallchloride. *R.* LI. 124.
Runge, C., Spektra und Verbindungsgewichte. *R.* L. 498.
Rupp, E., Modifikation des Beckmannschen Siedeapparates. LIII. 693.
— Neuer Spektralflammenbrenner und Gassammelwanne für Vorlesungszwecke. *R.* LI. 374.
Rutherford, E., u. H. T. Barnes, Wärmewirkung der Radiumemanation. *R.* LI. 509.
— u. Soddy, Radioaktive Änderung. *R.* L. 503.
— — Radioaktivität des Radiums und des Thoriums. *R.* L. 502.
— — Radioaktivität des Urans. *R.* L. 502.

Sabatier, P., u. J. B. Senderens, Katalytische Zersetzung primärer Alkohole durch fein zerteilte Metalle. *R.* L. 492.
— — Katalytische Zersetzung des Allyl- und Benzylalkohols und der sekundären und tertiären Fettalkohole durch feinzerteilte Metalle. *R.* L. 492.
— — Katalytische Zersetzung des Äthylalkohols durch pulverisierte Metalle. *R.* L. 490.
Sachsel, E., siehe F. W. Hinrichsen.
Sackur, O., Zur Kenntnis der Blei—Zinnlegierungen. II. Mitteilung. *R.* LI. 502. III. Mitteilung. *R.* LI. 504.
Sahnen, R. v., u. G. Tammann, Auffinden von Umwandlungspunkten mit einem selbstregistrierenden Dilatographen. *R.* LI. 250.

Sammet, V., Gleichgewichte $6H + 5J' + JO_3' \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$ und $6H + 5Br' + BrO_3' \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$, chemisch und elektromotorisch bestimmt. LIII. 641.
Sand, H. J. S., Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch kolloidale Metalle usw. LI. 641.
— J., Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. Bildung und Zersetzung der Chlorsäure. L. 465.
Saposchnikow, A., Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Zweite Abhandlung. LI. 609. Dritte Abhandlung. LIII. 225.
Saunders, F. A., Ergänzungen zum Bogenspektrum der Alkalimetalle. *R.* LIII. 378.
Schaposchnikow, K., Empirische Beziehung zwischen den Dichten je zweier Flüssigkeiten. LI. 542.
Scharizer, R., Konstitution und Paragenese der natürlichen Eisensulfate. *R.* L. 622.
Schenk, R., Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle. *R.* LIII. 126.
Scheye, A., Antwort auf die „Bemerkung" des Herrn Helm. L. 609.
Schiller, N., Gesetz der Partialdichtigkeitsänderung eines Lösungsmittels mit der Konzentration der Lösung. *R.* L. 241.
Schilling, F., Anwendungen der darstellenden Geometrie. *R.* LII. 381.
Schlundt, H., Dielektrizitätskonstanten einiger anorganischer Lösungsmittel. *R.* LI. 743.
Schmidt, G. C., Chemische Wirkungen der Kanalstrahlen. *R.* LI. 248.
— Fluoreszenz des Chinins. *R.* LI. 371.
— G. N. St., Einfluss der Temperatur und des Drucks auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium. *R.* LII. 758.
— H., Vorkommen der schwefligen Säure in Dörrobst und einigen andern Lebensmitteln. *R.* L. 124.
— O., Metalloide und Metalle. *R.* L. 382.
Schmitz, H. E., Bestimmung von spezifischen Wärmen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. *R.* L. 501.
Scholz, V., siehe H. Goldschmidt.
Schönborn, S., Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen. *R.* LII. 250.
Schönflies, A., siehe W. Nernst.
Schreber, K., Arbeitswert der Heizgase und seine Ausnutzung. *R.* LIII. 120.
Schreinemakers, F. A. H., Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe. L. 169. II.: LI. 547. III.: LII. 513.
Schröder, H., siehe J. W. Brühl.
— J., Reaktionen von Metallsalzen in Pyridin. *R.* LI. 124.
Schulze, F. A., Verhalten einiger Legierungen zum Gesetz von Wiedemann und Franz. *R.* LI. 254.
— siehe F. Kurlbaum.
Schwarze, W., Wärmeleitungsfähigkeit von Argon nach der Methode von Schleiermacher. *R.* LI. 254.
Schwarzmann, M., Polarisationsbank für die mineralogisch-optische Schausammlung. *R.* L. 615.
Scott, A., Dampfdichte des Hydrazinhydrats. *R.* L. 631.
Seidell, Atherton, u. Joseph G. Smith, Löslichkeit von Gips in Lösungen von Nitraten. *R.* LIII. 508.
Senderens, J. B., siehe P. Sabatier.
Senter, G., Das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Enzym des Blutes. II. LI. 673.
— Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion. LII. 737.
— Berichtigung zu der Abhandlung: Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion. LIII. 604.
Seyfert, J., Kesselhaus- und Kalkofenkontrolle. *R.* L. 250.
Shepherd, E. S., Aluminium—Zinnlegierungen. *R.* LIII. 504.
— Kupfer—Zinklegierungen. *R.* LIII. 507.
— Thermometrische Analyse fester Phasen. *R.* LI. 743.
Siertsema, L. H., Magnetische Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen bei Atmosphärendruck. II. *R.* LI. 371.
Sill, H. F., Gleichgewicht zwischen einer Stickstoffbase und organischen Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln. LI. 577.
Šimácek, Eugen, Beitrag zu Cohnheims Kohlenhydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas. *R.* L. 634.
Simmonds, C., Konstitution gewisser Silikate. *R.* L. 368.
— Reduzierte Silikate. *R.* L. 374.
Skrabal, A., Darstellung zweier Natriumferrisulfate. *R.* LI. 373.
— Kinetik der Permanganatoxalsäurereaktion. *R.* LIII. 115.
— Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse. *R.* LIII. 116.
Slator, A., Dynamik der Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und organischen Halogenverbindungen. 1. Teil. *R.* LII. 120.

Slator, A., Zersetzung des Äthylenjodids unter dem Einfluss des Jodions. *R.* LII. 753.
Slatowratzky, W. u. G. Tammann, Erweichen Kristalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes? LIII. 341.
Slavik, Fr., Ammoniumhalogenverbindungen. *R.* L. 614.
Smith, A., W. B. Holmes u. E. S. Hall, Amorpher Schwefel. II. LII. 602.
— D. P., Einwirkung von Titansäureanhydrid auf Natriumcarbonat. *R.* LI. 378.
— G. Mc. P., Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen von Kaliumsalzen und von Kaliumamalgam auf Lösungen von Natriumsalzen. *R.* LIII. 503.
— H., Kristallographische Ausbildung des Calaverits. *R.* L. 510.
— J. G., siehe A. Seidell.
Smits, A., Verlauf der Dampfspannungserniedrigung bei wässerigen Lösungen. LI. 33.
— Erscheinungen, welche auftreten, wenn die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet. Erste Mitteilung. LI. 193.
— Erscheinungen, welche auftreten, wenn bei binären Gemischen die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet. LII. 587.
Snyder, K., Weltbild der modernen Naturwissenschaft. *R.* LIII. 126.
Soddy, F., Die Radioaktivität. *R.* LII. 127.
— siehe E. Rutherford.
Sommerfeldt, E., Isomorphismus. *R.* L. 618.
— Satz, dass Symmetrieachsen mit einer Drehungsperiode gleich fünf oder grösser als sechs bei Kristallen nicht auftreten können. *R.* L. 506.
— Volumentheorie von Kristallen. *R.* L. 617.
Sonntag, G., Ausscheidung von neutralem schwefligsauren Natrium und aldehydschwefligsaurem Natrium beim Hunde. *R.* L. 124.
Spencer, A., siehe J. W. Walker.
Speranski, A., Dampfdruck der festen Lösungen. Zweite Abhandlung. LI. 45.
Speyers, C. C., Wärmetönung in Beziehung zu Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und des Volumens. *R.* LIII. 376.
Sprankling, C. H. G., siehe W. A. Bone.
— u. W. A. Bone, siehe J. J. Sudborough.
Spring, W., Imbibition des Sandes durch Flüssigkeiten und Gase. *R.* LII. 247.
Stade, W., Das fettspaltende Ferment des Magens. *R.* LI. 246.
Stark, J., Entstehung der elektrischen Gasspektra. *R.* LII. 242.
— Wesen der Kathoden- und Röntgenstrahlen. *R.* L. 512.
Steele, B. D., Dynamische Studien der Friedel-Kraftsschen Reaktion. *R.* L. 364.
— siehe D. McIntosh.
— u. F. M. G. Johnson, Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats. *R.* L. 366.
Steinmetz, H., Umwandlungsvorgänge polymorpher Substanzen. LII. 449.
Steinwehr, H. v., siehe W. Jäger.
— siehe F. Kohlrausch.
Stern, E., Chemische Kinetik der Benzoinsynthese. L. 513.
Stevanović, S., Chemisch-kristallographische Untersuchungen. *R.* L. 624.
Stieglitz, J., u. H. F. Upson, Molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylcarbonaten. *R.* LI. 635.
— u. Ira H. Derby, Untersuchung der Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen. *R.* LI. 635.
Stock, A., Antimonwasserstoff. L. 111.
Stockings, W. E., siehe W. A. Bone.
Stoklasa, J., Die aus der Zelle höher organisierter Tiere isolierten, gärungserregenden Enzyme. *R.* L. 634.
Strandmark, J. E., Dolerophanit als Hüttenprodukt. *R.* L. 614.
— Leonit aus Leopoldshall. *R.* L. 614.
Straub, W., Chemische Vorgänge bei der Einwirkung von Licht auf fluoreszierende Substanzen. *R.* L. 127.
— Chemismus der Wirkung belichteter Eosinlösung auf oxydable Substanzen. *R.* L. 127.
— Quantitative Untersuchungen über das Eindringen von Alkaloiden in lebenden Zellen. *R.* L. 632.
Straubel, R., Elektrokalorischer Effekt beim Turmalin. *R.* L. 621.
Streintz, F., Elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern. II. Mitteilung: Leitfähigkeit von Metalloxyden und Metallsulfiden. *R.* LI. 248.
— Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium. *R.* LII. 498.
Strengers, Th., siehe E. Cohen.
— u. E. Collins, siehe E. Cohen.
Strobel, F., Adressbuch der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen. *R.* LIII. 384.
Strutt, R. J., Intensiv radioaktive Gase aus Quecksilber. *R.* L. 505.
Sudborough, J. J., W. A. Bone u. C. H.

G. Sprankling, Saure Ester von methylsubstituierten Bernsteinsäuren. *R.* L. 372.
Sugg, E., u. H. de Waele, siehe A. J. J. Vandevelde.
Suida, W., Anfärben von Silikaten mit Teerfarbstoffen. *R.* LIII. 369.
Suto, K., Flüssigkeitsthermoregulator. *R.* LI. 746.

Tafel, J., Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. L. 641.
— u. B. Emmert, Ursache der spontanen Depression des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. LII. 349.
— u. K. Naumann, Kathodenpotential und elektrolytische Reduktionswirkung. L. 713.
Tammann, G., Ausflussgeschwindigkeit kristallisierter Stoffe. *R.* L. 241.
— Einfluss des Drucks auf die Umwandlungstemperaturen des Eisens. *R.* LI. 378.
— Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse. *R.* LI. 376.
— Flüssige Kristalle. II. *R.* L. 244.
— Zustandsdiagramm des Phenols. *R.* L. 244.
— siehe R. v. Sahnen.
— siehe N. Slatowratsky.
— u. J. Lewkojeff, siehe N. Wergin.
Tanret, C., Bemerkung. LIII. 691.
Tangl, F., Energetik der Ontogenese. Zweite Mitteilung: Verbrauch an chemischer Energie während der Entwicklung von Bakterienkulturen. *R.* L. 634.
Tappeiner, H. v., Beruht die Wirkung der fluoreszierenden Stoffe auf Sensibilisierung? *R.* L. 125.
— u. A. Jodlbauer, Wirkung der photodynamischen Stoffe auf Protozoen und Enzyme. *R.* L. 126.
Teichner, G., Kritische Dichte. *R.* LII. 757.
— Kritische Verdampfungswärme. *R.* LII. 758.
— siehe J. Traube.
Thiel, A., Indium. I. Abhandlung. *R.* LII. 495.
Thiele, O., Moderne Salpeterfrage und ihre voraussichtliche Lösung. *R.* L. 248.
— Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik. *R.* LIII. 255.
Thomsen, J., Numerische Resultate einer systematischen Untersuchung über die Verbrennungswärme und Bildungswärme flüchtiger organischer Verbindungen. LII. 343.
Thomsen, J., Relativer Wert der zur Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen benutzten kalorimetrischen Methoden. LI. 657.
— relativer Wert kalorimetrischer Methoden. LIII. 314.
Thomson, J. J., Elektrizität und Materie. *R.* LII. 378.
— Die Struktur des Atoms. *R.* LI. 510.
— Electricità e Materia. *R.* LIII. 256.
Thovert, J, Untersuchungen über die Diffusion. *R.* LI. 372.
Thugutt, St. J., Ursprung des Sodaliths der Syenite. *R.* LIII. 368.
Tijmstra Bz., S., Elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen des Natriums in Gemischen von Äthyl- oder Methylalkohol mit Wasser. *R.* LI. 368.
— siehe C. A. Lobry de Bruyn.
Tilden, W. A., Spezifische Wärme von Metallen und Atomgewicht. *R.* L. 497.
Tinkler, C. K., siehe J. J. Dobbie.
— u. A. Lauder, siehe J. J. Dobbie.
Tołłoczko, St., siehe L. Bruner.
Tomasczewski, A., siehe E. Knoevenagel.
Tower, O. F., Überführungszahl von Schwefelsäure. *R.* LIII. 250.
Traube, J., Grundriss der physikalischen Chemie. *R.* L. 252.
— Theorie der kritischen Erscheinungen und der Verdampfung. *R.* L. 241.
— u. G. Teichner, Kritische Temperatur des Wassers und des Quecksilbers. *R.* LII. 758.
Trautz, M., Chemilumineszenz. LIII. 1.
Travers, M. W., Experimentelle Untersuchung von Gasen. *R.* LII. 379.
— u. A. G. C. Gwyer, Vergleich des Platinthermometers mit dem Normalthermometer zwischen 444 und —190°. LII. 437.
Trevor, J. E. 1. Notiz über thermodymische Flächen. 2. Der Abfall der Verdampfungsneutralkurve. *R.* LIII. 251.
Trowbridge, J., Spektren von Gasen bei hohen Temperaturen. *R.* LIII. 376.
— Spektren von Gasen und Metallen bei hohen Temperaturen. *R.* LIII. 377.
— u. W. Rollins, Radium und die Elektronentheorie. *R.* LIII. 251.
Tschermak, G., Darstellung von Kieselsäuren durch Zersetzung der natürlichen Silikate. LIII. 349.
— Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Kristallform. *R.* LIII. 369.
Tubandt, C., Inversionsgeschwindigkeit des Menthons. *R.* L. 755.

Tumlirz, O., Kompressibilität und Kohäsion der Flüssigkeiten. *R.* L. 115.
— Wärmestrahlung der Wasserstoffflamme. *R.* LIII. 124.
Tutton, A. E. Konstitution der Kristalle. *R.* L. 621.

Uhlich, P., siehe F. Kolbeck.
Upson, H. F., siehe J. Stieglitz.
Uschkoff, W. H., siehe R. Luther.
Ussow, A., Erstarrung und Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat mit Kaliumnitrat. *R.* LI. 372.

Vandevelde, A. J. J., Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme. *R.* LIII. 117.
— H. de Waele u. E. Sugg, Proteolytische Enzyme der Milch. *R.* LIII. 117.
Vieweg, W., Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. *R.* LIII. 125.
Viola, C., Zur Zwillingsbildung. *R.* L. 615.
— C. M., Grundzüge der Kristallographie. *R.* LII. 382.
— Kohäsion, Kapillarität und Wachstum der Kristalle. *R.* L. 614.
— Kristallstruktur. *R.* L. 506.
— Minimalablenkungen des Lichtes durch doppelbrechende Prismen und Totalreflexion der optisch zweiachsigen Kristalle. *R.* L. 622.
— Violas Methode der Ableitung der Kristallachsen aus dem Prinzip der Homogenität. *R.* L. 506.
Visser, A. W., Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen. LII. 257.
Voermann, G. L., siehe E. Baur.
Vogt, J. H. L., Silikatschmelzlösungen. *R.* LII. 378.
Voigt, W., Thermodynamik. II. Band. *R.* LII. 254.
Volhard, F., Methode der quantitativen Pepsinbestimmung. II. Alkalibildungsvermögen und die Titration der Magensäfte. *R.* L. 636.
Vondráček, R., Einfluss der Metalle auf die Hydrolyse des Rohrzuckers. L. 560.
— Katalytische Wirkungen des Platinschwarzes. *R.* LI. 378.
Vučnik, Silikate im Schmelzflusse. *R.* LIII. 246.

Wade, J., u. H. Finnemore, Einfluss von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms. *R.* LII. 111.
Waele, H. de, u. E. Sugg, siehe A. J. J. Vandevelde.
Waentig, P., Chemismus phosphoreszierender Erdalkalisulfide. LI. 435.
Wagenknecht, W., siehe A. Gutbier.
Wagner, J., Einheitliche Titersubstanzen. *R.* LI. 123.
— u. F. Hildebrandt, Abspaltung von Wasserstoffion aus Methylengruppen. *R.* L. 755.
Wahl, W., Wasserhaltiges Baryumsilikat. *R.* L. 615.
Walbum, L., siehe Th. Madsen.
Walker, J., Theorie der amphoteren Elektrolyte. Teil II. LI. 706.
— J. W., Ionisation und chemische Verbindung. *R.* LII. 113.
— D. McIntosh u. E. Archibald, Ionisation und chemische Verbindung in den flüssigen Halogenwasserstoffsäuren und in flüssigem Schwefelwasserstoff. *R.* LII. 114.
— u. A. Spencer, Verbindungen des Aluminiumchlorids mit organischen Substanzen. *R.* LII. 115.
— Oudemans Gesetz und der Einfluss der Verdünnung auf die molekulare Drehung der Mandelsäure und ihrer Salze. *R.* LIII. 379.
— u. J. Henderson, Spezifische Wärme organischer Flüssigkeiten und deren Lösungswärme in organischen Lösungsmitteln. *R.* LIII. 371.
Wallot, J., Abhängigkeit der Brechungsexponenten der Salzlösungen von der Konzentration. *R.* LI. 251.
Wallstabe, F., siehe E. Dorn.
Warburg, E., Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen. *R.* LII. 756.
Warschauer, F., Zur Kenntnis der Metaphosphate. *R.* LI. 373.
Waters, C. E., siehe K. G. Falk.
Watts, W. M., Atomgewicht des Radiums. *R.* LI. 627.
— Verbindungsgewicht von Radium. *R.* L. 505.
Weber, O., siehe E. Rimbach.
Webster, A. G., The dynamics of particles and of rigid, fluid and elastic bodies. *R.* LII. 375.
Wedekind, E., Zweisäuerige, asymmetrische Ammoniumbasen und über eine neue Stickstoffisomerie. *R.* LI. 128.
— u. R. Oechsler, Asymmetrische quartäre Ammoniumsalze der Tetrahydroisochinolinreihe. *R.* LI. 244.
Wegner, R., Einheit der Naturkräfte in der Thermodynamik. *R.* L. 256.
Wegscheider, R., Zur Kenntnis der Phasenregel. L. 357.

Wegscheider, R., Nachtrag zu meinen Mitteilungen: Zur Kenntnis der Phasenregel. LII. 171.
— Spannungskoeffizienten der Gase. *R.* L. 120.
— Stufenweise Dissociation zweibasischer Säuren. *R.* L. 116.
— Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren. *R.* LI. 383.
— u. M. Furcht, Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IX. Abhandlung: Veresterung der Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren. *R.* LI. 120.
— u. J. Hecht, X. Abhandlung: Phenylbernsteinsäure und ihre Veresterung. *R.* L. 121.
Weigert, F., siehe R. Luther.
Weinmayr, L., siehe G. Bredig.
Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. *R.* LIII. 512.
Weissberg, J., siehe L. C. Engler.
Wells, R. Cl., siehe Th. W. Richards.
Wergin, N., J. Lewkojeff u. G. Tammann, Ausflussgeschwindigkeit einiger Metalle. *R.* LI. 250.
Werner, A., Lehrbuch der Stereochemie *R.* L. 253.
— E. A., Zersetzung des Chloralhydrats durch Natriumoxydhydrat und gewisse Salze. *R.* LII. 640.
Westhaver, J. B., Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure. LI. 65.
Weyrauch, J. J., Grundriss der Wärmetheorie. Erste Hälfte. *R.* LII. 382.
Wheeler, R. V., siehe W. A. Bone.
Whitney, W. R., u. J. C. Blake, Wanderung von Kolloiden. *R.* LII. 637.
Wiedemann, E., u. H. Ebert, Physikalisches Praktikum. *R.* LII. 380.
Wilde, H., Zerlegung von elementaren Substanzen in ihre Urbestandteile und die spontane molekulare Aktivität des Radiums. *R.* L. 502.
Wildermann, M., Durch Lichtwirkung erzeugte galvanische Elemente. LII. 209.
Wilip, J., siehe B. Galitzin.
Wilke, E., siehe G. Bredig.
Williams, S. R., Bestimmung der Brechungsindizes mittels gestreifter Spektren. *R.* LI. 753.
Winther, Chr., Bemerkungen über das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper. LII. 200.
Wittorff, N. M. v., Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO. *R.* LI. 379.
— Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen der Alkalicarbonate. *R.* LI. 377.
Wöhler, L., Oxydierbarkeit des Platins. *R.* LI. 126.
Wolcott, E. R., Anwendung von Gleichstrompolarisation bei Kohlrauschs Methode zur Messung elektrolytischer Leitungswiderstände. *R.* LI. 255.
Wood, R. W., Quantitative Bestimmung der anomalen Dispersion des Natriumdampfes im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. *R.* LIII. 378.
— Anomale Dispersion, Absorption und Oberflächenfarbe von Nitrosodimethylanilin. *R.* LIII. 379.
Wright, F. E., siehe V. Goldschmidt.
Wulff, G., Optische Eigenschaften isomorpher Kristalle. *R.* L. 615.

Zdanowski, B., siehe T. v. Kowalski.
Zenghelis, C., Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur. L. 219.
Zuntz, N., siehe A. Loewy.

Sach-Register zu Band L, LI, LII und LIII.

Abhandlungen, gesammelte, von R. Bunsen L. 254.
Absorption des CO_2 in wässerigen Salzlösungen und binären Flüssigkeitsgemengen LIII. 321.
— des Lichts und der Farbe in kristallisierten Körpern L. 621.
— organischer Farbstoffe im Ultraviolett LI. 257.
— und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium, Einfluss der Temperatur und des Drucks darauf LII. 758.
Absorptionserscheinungen bei zersetzten Gesteinen L. 620.
Absorptionsmessungen an wässerigen Farbstofflösungen LI. 256.
Abwässerreinigung, Oxydationsverfahren bei ders. LI. 125.
Acetaldehyd + Paraldehyd, Phasengleichgewichte in diesen LI. 750.
Acetylchlorid, seine Wirkung auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und Konstitution der Pyronverbindungen LII. 111.
Acetylen, elektrochemische Studien daran. I. Mitteilung: Kathodische Depolarisation L. 120.
Achsendispersionsarten und ihre Bestimmung L. 623.
Adressbuch der lebenden Physiker, Mathematiker und Astronomen LIII. 384.
Affinitätsgrösse und Verseifungsgeschwindigkeit des Malonsäurediäthylesters LI. 383.
Affinitätskonstanten von Anilin und dessen Derivaten LII. 754.
Agglutinine, Enzyme, Toxine und Antitoxine, deren Wirkungen LI. 19.
Agglutininverteilungsformel, Arrheniussche, Bemerkungen dazu LII. 499.
Agrikultur, physikalische Chemie in ihrem Dienste LIII. 374.
Akkumulatoren, Steigerung ihrer Kapazität LI. 253.
Aktivität, optische, und Stellungsisomerie LII. 750.
— — — — 1. Teil LII. 118; 2. Teil LII. 119; 3. Teil LII. 120.
Albumin, seine künstliche Umwandlung in Globulin L. 636.
o-Aldehydsäuren, Tautomerie ders. LI. 383.
Aldehydschweflige Säure im Wein L. 122.
Aldehydschwefligsaures und neutrales schwefligsaures Natrium, deren Ausscheidung beim Hunde L. 124.
Alkalicarbonate, Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf deren Schmelzen LI. 377.
Alkalimetalle, deren Haloide und Radiumstrahlen L. 630.
— und Eisen, die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Doppelchloride L. 81.
Alkali- und Erdalkalimetalle, deren Perjodide L. 630.
Alkaloide, quantitative Untersuchungen über deren Eindringen in lebende Zellen L. 632.
— und Salze, besteht zwischen ihnen ein Antagonismus? L. 635.
Alkohole, primäre, deren katalytische Zersetzung durch feinzerteilte Metalle L. 492.
Alkyljodide, ihre chemische Dynamik L. 373.
Allyl- und Benzylalkohol und die sekundären und tertiären Fettalkohole, deren katalytische Zersetzung durch feinzerteilte Metalle L. 492.
Aluminium, dessen Abscheidung aus Äthylbromidlösung LIII. 509.
Aluminiumchlorid, dessen Verbindungen, die Fermentfunktionen aufweisen L. 493.
— — — mit organischen Substanzen LII. 115.
Aluminium-Zinnlegierungen LIII. 504.
Alunit- und Jarositgruppe, Beiträge zu ihrer Kenntnis L. 509.
Amalgame, deren Einwirkung auf Lösungen (Antwort auf G. Mc. P. Smith) LIII. 503.
— und Legierungen, deren elektromotorisches Verhalten LI. 369.
— zur Kenntnis ders. LI. 375.
Amine, aliphatische, zur Kenntnis ders. LI. 746.
Aminophenylalkylcarbonate, ihre molekulare Umlagerung LI. 635.

Ammoniak, seine Einwirkung auf Kupfersulfatlösungen LII. 632.
— seine Zersetzung durch die Hitze LI. 633.
— und alkalische Hydroxyde, Messung ihrer relativen Stärke durch ihre Einwirkung auf Kotarnin L. 366.
— verflüssigtes, als Lösungsmittel LII. 510.
Ammoniumbasen, zweisäuerige, asymmetrische, und eine neue Stickstoffisomerie LI. 128.
Ammoniumhalogenverbindungen L. 614.
Ammoniumrhodanid und Thiocarbamid. Gefrierpunktskurven dynamischer Isomere L. 370.
Ammoniumsalze, asymmetrische quartäre, der Tetrahydroisochinolinreihe LI. 244.
Amygdalin und Salicin, Einwirkung des Emulsins darauf L. 495.
Amygdalinsäure, fraktionierte Hydrolyse ders. Isoamygdalin LII. 748.
Analyse, Beiträge zur chemisch-technischen L. 754.
— heller Spektrumlinien LIII. 377.
— thermometrische, fester Phasen LI. 743.
Anfärben von Silikaten mit Teerfarbstoffen LIII. 369.
Anfärbungen mikroskopischer Schnitte und fester Eiweisskörper LI. 245.
Anilin und dessen Derivate, ihre Affinitätskonstanten LII. 754.
Anilinfarben und Eiweisskörper, chemische Umsetzungen zwischen dens. LI. 245.
Anilinlösungen, saure, deren Elektrolyse LIII. 509.
Anleitung zur chemischen Analyse LIII. 254.
— — Darstellung organischer Präparate LIII. 125.
Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium, deren Verhalten bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure LI. 65.
Anorganische chemische Industrie L. 382.
Anthracen und Dianthracen. Umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System I. LI. 297; II. LIII. 385.
Anthranil und Nitrosoalkylurethane, deren optisches Verhalten und Konstitution LI. 501.
Antifermente im Pflanzenorganismus LI. 246.
Antimon, das sog. explosive, physikalisch-chemische Studien an dems. Zweite Mitteilung L. 291; Dritte Mitteilung LII. 129.
Antimondoppellaktate LII. 496.
Antimonglanz, optische Studien daran L. 617.
Antimontrichlorid, seine Doppelsalze L. 757.
Antimonwasserstoff, seine Zersetzung betr. L. 111.
Antitoxine, Toxine, Enzyme und Agglutinine, deren Wirkungen LI. 19.
Antwort auf die „Bemerkung" des Herrn Helm L. 609.
Apparat zur Aufzeichnung mit Gasentwicklung verbundener chemischer Vorgänge und seine Anwendbarkeit für das Studium der allmählichen Zersetzung von Nitrozellulose L. 639.
Arbeitswert der Heizgase und seine Ausnutzung LIII. 120.
Argon, das Verhältnis seiner spezifischen Wärmen und dessen Änderung mit der Temperatur LI. 254.
— dessen Wärmeleitungsfähigkeit nach der Methode von Schleiermacher LI. 254.
— seine Wärmeleitung, bestimmt nach der Methode von Stefan-Winkelmann LI. 254.
Aromatische Diazoverbindungen, deren Geschichte L. 251.
Arsenige Säure und Borsäure, eine Studie über Komplexbildung LI. 747; LIII. 112.
Arsenik, seine Auflösungsgeschwindigkeit LI. 494.
— — Löslichkeit und Molekularzustand seiner Lösung LI. 372.
Arzneien, Verwendung zusammengesetzter LII. 128.
Assimilation, vegetabilische, und Atmung. III. LII. 501.
Assimilationsvorgänge I. LII. 246; LIII. 118.
Astrolith, ein neues Mineral LIII. 369.
Äthan, langsame Verbrennung dess. L. 375.
Ätherbildung aus Halogenalkyl, bzw. Halogendinitrobenzol und Alkoholat, Mechanismus ders. L. 436.
Äthylalkohol, seine katalytische Zersetzung durch pulverisierte Metalle L. 490.
Äthylbutyrat, dessen Hydrolyse durch Lipase LI. 637.
Äthylen, seine Verbrennung LII. 753.
Äthylenjodid, seine Zersetzung unter dem Einfluss des Jodions LII. 753.
Atlas der Emissionsspektren LIII. 255.
Atmosphäre, deren Radioaktivität LI. 509.
Atom, seine Struktur LI. 510.

Atomgewicht des Fluors LI. 373.
— des Lanthans LI. 375.
— des Radiums LI. 627.
— des Rubidiums L. 629.
— und Spektralregelmässigkeiten des Radiums L. 100.
— und spezifische Wärme von Metallen L. 497.
— von Beryllium LII. 629.
— von Eisen. 2. Mitteilung: Die Analyse des Ferrobromids LI. 373.
Atomgewichts-Ausschuss, Internationaler, Bericht dess. L. 602.
Atomtheorie, ihre Entwicklung und ihr gegenwärtiger Stand LIII. 256.
Ätzen des Indigos, Wirkung der Oxalsäure bei dems. LI. 127.
Auflösungsgeschwindigkeit des Arseniks LI. 494.
— des Zinks LI. 95.
Ausflussgeschwindigkeit einiger Metalle LI. 250.
— kristallisierter Stoffe L. 241.
Autokatalyse, Zersetzung von Silberoxyd durch dies. LII. 310.
Autoxydation der Cerosalze LI. 127.
— kritische Studien über die Vorgänge ders. L. 384.
Avogadro and Dalton LII. 507.
Azoxybenzole, intramolekulare Atomverschiebung bei ihnen LI. 750.

Baryum und Calcium, deren Einfluss auf die Harnabsonderung L. 635.
Baryumsilikat, wasserhaltiges L. 615.
Baryum- und Merkurichlorid, seine Löslichkeit LIII. 511.
Bauschanalysen und ihre Deutung L. 615.
Befruchtung von Seeigeleiern durch Seesternsamen L. 753.
Beitrag zu Cohnheims „Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas" L. 634.
Beiträge zur Frage des Unterrichts in Physik und Astronomie an den höhern Schulen LII. 124.
Bemerkung zu der Arbeit von C. L. Jungius: Theoretische Betrachtung über Reaktionen, welche in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen L. 613.
— zu Fischers Arbeit: Die chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale LII. 626.
— zur Mitteilung von Jean Billitzer: Theorie der Kolloide II. LI. 741.
Bemerkungen über das Drehungsvermögen optisch-aktiver Körper LII. 200.
Bemerkungen über die Reaktionsgeschwindigkeit bei katalytischen Reaktionen. Erwiderung an Herrn Euler LI. 108.
— zu dem Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses L. 608.
— zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld: „Über elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel" L. 243.
Benzhydrol, dessen Verhalten beim Erhitzen für sich und in Gegenwart von Palladiummohr LI. 384.
— — — — — — in Gegenwart von Kupferpulver LI. 384.
Benzidinchlorhydrat, Titration der Schwefelsäure mit dems. LI. 123.
Benzoin, dessen Verhalten bei höhern Temperaturen und in Gegenwart katalytisch wirkender Substanzen LI. 500.
Benzoinsynthese, ihre chemische Kinetik L. 513.
Benzol, dessen Ringsystem L. 625.
— Essigsäure und Wasser LIII. 505.
Benzolderivate und Radiumstrahlen LII. 494.
Benzolverbindungen, kristallographische Untersuchung einiger ders. L. 623.
Berichtigung zu der Abhandlung: Die Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion LIII. 604.
Bernsteinsäuren, methylsubstituierte, deren saure Ester L. 372.
Beryll, seine Zusammensetzung LII. 752.
Beryllium, sein Atomgewicht LII. 629.
Berylliumchlorid, dessen Bildungswärme L. 374.
Berzelium, Thorium, Carolinium LII. 629.
Bestimmung der Brechungsindizes mittels gestreifter Spektren LI. 753.
— des Hydroperoxyds, Einfluss des Kaliumpersulfats darauf LII. 640.
— — — mittels Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat L. 371.
Bewegungslehre, ihre Grundlagen LII. 508.
Beziehungen der physikalischen Chemie zur Physik und Chemie LIII. 374.
Bildung der ozeanischen Salzablagerungen. Erstes Heft LII. 510.
Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse analoger Doppelsalze LII. 385.
— — — der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle L. 81.
Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stassfurter Salzlagers XXVII. LII.

244; XXVIII. LII. 244; XXX. LII. 245; XXXI. LII. 245; XXXII. LII. 246.
Bildungswärme des Berylliumchlorids L. 374.
— einiger Schwefel- und Stickstoffverbindungen L. 487.
— und Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen, numerische Resultate ihrer systematischen Untersuchung LII 343.
Binäre Komplexe, welche im chemischen Gleichgewichtssystem: „Silbernitrat, Bernsteinsäurenitril und Wasser" existenzfähig sind, kristallographisch-optische Studien an dens. L. 622.
Bindungsgesetze von Toxin und Antitoxin LII. 384.
Biochemie der Pflanzen LII. 255.
Biologie der Hefe LI. 243.
Birotation der Glukose L. 640.
Blei-Zinnlegierungen, zur Kenntnis ders. II LI. 502; III LI. 504.
Bleicyanat, Carbamidbildung durch dessen Hydrolyse L. 245.
Bleikammerprozess, zur Theorie dess. LII. 498.
Bleinitrat, seine Dissociation LII. 631.
Bleisammler, dessen gesamte und freie Energie L. 500.
Blut, Methode zur Bestimmung seiner Reaktion L. 638.
— seine Hydroxylionen L. 637.
Blutserum, Konzentration der Hydroxylionen dess. L. 638.
Bodenerde, deren Kapillarität und Durchlässigkeit L. 619.
Bogenspektrum der Alkalimetalle, Ergänzungen dazu LIII. 378.
— von Eisen, Zink, Magnesium und Zinn, Einfluss einer Atmosphäre von Stickstoff oder Wasserstoff darauf, verglichen mit dem Einfluss einer Atmosphäre von Ammoniak LIII. 379.
Borsäure, Fluorkalium und Flusssäure LI. 749.
— und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung LI. 747; LIII. 112.
Brechungsexponenten der Salzlösungen, ihre Abhängigkeit von der Konzentration LI. 251.
Brechungsindizes bei dem kritischen Punkt L. 620.
Bromide, deren Wirkung auf die Entwickler LII. 497.
-bromnitrobenzole, Ortho- + Para-, Ortho- + Meta, Para- + Meta-, Schmelz-, Siede- und Dampfkurven (760 mm Druck) in deren binären Systemen: LIII. 697.
Bunsenflamme, Wassergasgleichgewicht in ders. und chemische Bestimmung von Flammentemperaturen LI. 374.
Bunseniana L. 250.

Calaverit, Kristallisation dess. L. 510.
— seine kristallographische Ausbildung L. 510.
Calcit, Lösungskörper und Lösungsgeschwindigkeit bei dems. LIII. 368.
Calcium und Baryum, deren Einfluss auf die Harnabsonderung L. 635.
Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat LIII. 506.
Carbamidbildung durch Hydrolyse von Bleicyanat L. 245.
Carborundum L. 512.
Carolinium, Thorium, Berzelium LII. 629.
Carosche Perschwefelsäure und Hydroperoxyd, Einfluss des kolloidalen Platins auf deren Gemische LII. 748.
Cäsium, Darstellung und Eigenschaften seiner Hydride L. 488.
Cer und Lanthan, Untersuchungen darüber L. 626.
Cerosalze, nochmals deren Autoxydation LI. 127.
Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904 LIII. 125.
— moderne LIII. 254.
— wie studiert man sie? LII. 125.
Chemilumineszenz LIII. 1.
Chemisch-kristallographische Untersuchungen L. 624.
Chinin, seine Fluoreszenz LI. 371.
Chlor und Wasserstoff, ihre Vereinigung unter dem Einfluss des Lichts L. 499.
Chloralhydrat, seine Zersetzung durch Natriumoxydhydrat und gewisse Salze LII. 640.
Chloride des Schwefels, insbesondere das Schwefeldichlorid L. 626.
— Zersetzungspunkte einiger LIII. 508.
Chloroform, Einfluss von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf dessen Siedepunkt LII. 111.
Chloroplatinate der aliphatischen Amine, ihre Kristalliformen L. 511.
— und -stannate, Polymorphie in deren Reihe L. 511.
Chlorsäure, deren Bildung und Zersetzung L. 465.
Chlorwasserstoff, trockener, Einwirkung einer Lösung dess. in Benzol auf trockenes Zink LI. 634.
Chromchlorid-(-bromid-)hydrat, durch Silbersalze fällbare Chlormengen, die aus dem grünen Ch. LIII. 716.

Cooper-Hewitt-Quecksilberunterbrecher LIII. 373.
Cours de Chimie LIII. 127.

Daniellsche Kette und Gibbs-Helmholtzsche Gleichung LIII. 251.
Dampfdichte des Hydrazinhydrats L. 631.
Dampfdruck der festen Lösungen II. LI. 45.
Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen LII. 639.
Dämpfe, ihre Zusammensetzung LIII. 506.
Dampf-, Schmelz- und Siedekurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol LIII. 697.
Dampfspannungserniedrigung, deren Verlauf bei wässerigen Lösungen LI. 33.
Dampfstrommethode, deren Anwendung für die Bestimmung von Molekulargewichten bei höheren Temperaturen LIII. 137.
Darstellung kolloidaler Metalle LI. 379.
Depression, spontane, des Kathodenpotentials bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure, ihre Ursache LII. 349.
Desmotrope Verbindungen LI. 380.
Diacetylaceton, Wirkung des Acetylchlorids auf dessen Natriumsalz und Konstitution der Pyronverbindungen LII. 111.
Dianthracen und Anthracen. Umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System I. LI. 297; II. LIII. 385.
Diastatische Spaltung des Salols L. 494.
Dichloräthane, die beiden, ihr thermischer Zerfall LII. 495.
Dichroismus, künstlicher, bei flüssigen Kristallen L. 244.
Dichte, kritische LII. 757.
— und Lichtbrechungsexponent, bei einigen Mineralien L. 623.
Dichten geschmolzener Salze und chemisches Gleichgewicht ihrer Mischungen LI. 377.
— je zweier Flüssigkeiten, empirische Beziehungen zwischen dens. LI. 542.
— von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff. Physikalische Konstanten bei niedrigen Temperaturen LI. 628.
— — Hydrazin-Wassergemischen LI. 370.
Dielektrizitätskonstanten, einfache Methode zu deren direkter Bestimmung L. 119.
— einiger anorganischer Lösungsmittel LI. 743.
— Verwendung des Wehneltunterbrechers zu deren Messung nach der Nernstschen Methode LI. 739.
Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln und Lösungen LI. 639.
Differentialaräopyknometer LI. 746.
Diffusion, deren Rolle bei der Katalyse durch kolloidale Metalle usw. LI. 641.
— des Wasserstoffs durch heisses Platin LI. 512.
— und Absorption des Wasserstoffs durch Palladium, Einfluss der Temperatur und des Druckes darauf LII. 758.
— — Löslichkeit in Lösungen von dissociierten Gasen LI. 512.
— Untersuchungen über dies. LI. 372.
— von Salzen in Lösung L. 257.
— — — — Lösungen LI. 508.
Diffusionspotential, seine Elimination LIII. 428.
Dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester, dessen Verhalten bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Palladiummohr LI. 384.
$\alpha\beta$-Dihydroxybuttersäure, deren Spaltung in ihre optisch-aktiven Konstituenten L. 367.
Dilatograph, selbstregistrierender, Auffinden von Umwandlungspunkten mit dems. LI. 250.
Diphtheriegift, dessen Verhalten LI. 247.
Dispersion, anomale, des Natriumdampfes im sichtbaren und ultravioletten Gebiet, deren quantitative Bestimmung LIII. 378.
Dissociation der Elektrolyte in alkoholischen Lösungen LI. 751.
— stufenweise, zweibasischer Säuren L. 116.
— und Kristallisation in fester Lösung LI. 256.
Dissociationskonstante des Phenolphtaleïns und die Anwendung dieses Stoffs als Indikator LI. 636.
Dissociationskonstanten von Trimethylcarbonsäuren L. 247.
Dolerophanit als Hüttenprodukt L. 614.
Doppelbrechende Prismen, Minimalablenkungen des Lichtes durch dies. und Totalreflexion der optisch zweiachsigen Kristalle L. 622.
Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle, ihre Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse L. 81.
Doppelsalze, analoge, deren Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse LII. 385.
— des Antimontrichlorids L. 757.
— und Mischkristalle L. 618.
Doppelschicht und Oberflächenspannung an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel LI. 247.

Drehung, magnetische, der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen bei Atmosphärendruck II. LI. 371.
— von Lävulose und Glukose, Einwirkung anorganischer Substanzen darauf LI. 473.
Drehungsvermögen optisch-aktiver Verbindungen, Einfluss von Lösungsmitteln darauf. 5. Teil: LII. 115. 6. Teil: LII. 116.
— von weinsaurem Methyl, Äthyl und n-Propyl bei verschiedenen Temperaturen L. 628.
Dreifarbenphotographie nach der Natur L. 377.
Durchlässigkeit und Kapillarität der Bodenerde L. 619.
Dynamics, the, of particles and of rigid, fluid and elastic bodies LII. 375.
Dynamik, chemische, Gesetzmässigkeit in ders. LI. 603.

Eigenschaften, physikalische, der Seen LIII. 252.
Einführung, experimentelle, in die unorganische Chemie LIII. 256.
— mathematische, in die Elektronentheorie LII. 384.
Eireifung LI. 244.
Eisen, Einfluss des Drucks auf dessen Umwandlungstemperaturen LI. 378.
— sein Atomgewicht. 2. Mitteilung: Die Analyse des Ferrobromids LI. 373.
— und Alkalimetalle, die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse ihrer Doppelchloride L. 81.
Eisenoxyd, Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch dessen Kontaktwirkung LI. 125.
Eisensalze in Voltameterlösungen LIII. 373.
Eisensulfate, natürliche, deren chemische Konstitution und Paragenese L. 622.
Eisen- und Chromnitrid LII. 467.
— — Mangansalzlösungen, ist deren Magnetisierungszahl abhängig von der Feldstärke? LI. 255.
Eiweissferment, die einem und demselben zukommende proteolytische und milchkoagulierende Wirkung LII. 499.
Eiweisskörper, feste, und mikroskopische Schnitte, deren Anfärbungen LI. 245.
— und Anilinfarben, chemische Umsetzungen zwischen dens. LI. 245.
Electricità e Materia LIII. 256.
Elektrische Ladung der Ionen, ist ihre erregende und hemmende Wirkung eine Funktion ders.? LI. 244.
— Leitfähigkeit und Fluidität von Lösungen LI. 511.
Elektrische Nichtleitfähigkeit der Metallhydride L. 488.
Elektrizität und Magnetismus, Begründung ihrer Lehre durch Dr. William Gilbert L. 381.
— — Materie LII. 378.
Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern LIII. 122.
Elektrochemie wässeriger Lösungen LIII. 382.
Elektrochemische Industrie Deutschlands L. 377.
— Reduktion der Nitroderivate organischer Verbindungen L. 376.
— Studien am Acetylen. I. Mitteilung: Kathodische Depolarisation L. 120.
Elektrochemistry LII. 252.
Elektrodenpotentiale L. 113.
Elektrodynamik, Theorien ders. LII. 251.
Elektrokalorischer Effekt beim Turmalin L. 621.
Elektrokapillare Erscheinungen, Einfluss der Temperatur auf dies. L. 489.
Elektrolyse saurer Anilinlösungen LIII. 509.
— von Thoriumnitrat, sekundäre Radioaktivität dabei LI. 752.
Elektrolyte, amphotere, Theorie ders. Teil II. LI. 706.
— deren Dissociation in alkoholischen Lösungen LI. 751.
— deren Einfluss auf die Wirkung des amylolytischen Ferments L. 635.
— — — — — — — — Invertins L. 635.
— — erregende und hemmende Wirkung auf Muskelzuckungen und auf die Überempfindlichkeit der Haut LI. 244.
— — Hydrodiffusion L. 309.
— Einfluss der Temperatur auf das Leitvermögen von deren Lösungen L. 495.
— Hervorrufung und Unterdrückung von Glykosurie beim Kaninchen durch sie L. 635.
— stark dissociierte, Erniedrigung des Gefrierpunktes in deren verdünnten Auflösungen L. 129.
— starke, deren Anomalie LII. 380.
Elektrolytische Apparate L. 500.
— Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel L. 242.
— — — — — — — — Bemerkungen zum Aufsatze der Herren Nernst und Riesenfeld hierüber L. 243.
— Leitfähigkeit von Lösungen des Natriums in Gemischen von Äthyl- oder Methylalkohol mit Wasser LI. 368.
Elektromotorisches Verhalten von Amalgamen und Legierungen LI. 269.
Element, ein neues radioaktives, welches Thoriumstrahlung aussendet LI. 717.

Element, Westonsches LIII. 504.
Elementaranalyse, Prozenttabellen für sie LII. 126.
Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik LIII. 512.
Elemente, durch Lichtwirkung erzeugte galvanische LII. 209.
— ihre Zahlenwerte L. 502.
— umkehrbare galvanische, zur Theorie ders. LI. 369.
— und Verbindungen LII. 109.
Eléments de Chimie inorganique LI. 757.
Emanation des Radiums LI. 512.
— radioaktive, der Wasser- und Ölquellen LII. 239.
Embryonale Substanz LI. 247.
Emissionsspektren, Atlas ders. LIII. 255.
Emulsin, seine Einwirkung auf Salicin und Amygdalin. Theorie der Wirkung des Emulsins L. 495.
— Theorie seiner Wirkung L. 495.
Energetik der Ontogenese. Zweite Mitteilung: Verbrauch an chemischer Energie während der Entwicklung von Bakterienkulturen L. 634.
— — — Dritte Mitteilung: Energieumsatz des Seidenspinners während der Entwicklung im Ei und während der Metamorphose L. 634.
Enolketotautomeren, ultraviolettes Absorptionsspektrum gewisser E. Erster Teil: Acetylaceton und acetessigsaures Äthyl LII. 112.
Entwicklung, geschichtliche, der Theorien über die Konstitution von Portlandzement LIII. 116.
Enzym des Blutes, das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende II. LI. 673.
Enzyme der Milch, proteolytische LIII. 117.
— deren zuckerspaltende Wirkung im Vergleich mit der der Enzyme LII. 248.
— — — — — — — — — — Säuren (IV.) LI. 632.
— gärungserregende, aus der Zelle höher organisierter Tiere isoliert L. 634.
— ihre Wirkung. I. Teil: Der Einfluss der Elektrolyte auf die Wirkung des amylolytischen Ferments. II. Teil: Der Einfluss von Elektrolyten auf die Wirkung des Invertins L. 635.
— Toxine, Antitoxine und Agglutinine, deren Wirkungen LI. 19.
Enzymwirkung II. LI. 632.
— in seiner Beziehung zu der Gültigkeit der Ionenhypothese und der Phänomene der Lebensänderung LI. 634.
— Studien darüber V. LII. 248.
Eosine, action de la lumière sur sa toxicité et de quelques autres substances pour les paramécies L. 125.
Eosinlösung, belichtete, Chemismus ihrer Wirkung auf oxydable Substanzen L. 127.
Erdalkalimetalle, Löslichkeit einiger Salze ders. mit organischen Säuren in Essigsäure LI. 501.
Erdalkalisulfide, phosphoreszierende, deren Chemismus LI. 435.
Erdalkali- und Alkalimetalle, deren Perjodide L. 630.
Erdstrahlung, ihre Absorption durch die atmosphärische Kohlensäure L. 619.
Erkenntnistheorie der Naturforschung der Gegenwart LII. 378.
Ermüdung, lichtelektrische, und Photometrie LIII. 121.
Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissociierter Elektrolyte L. 129.
Erscheinungen, welche auftreten, wenn bei binären Gemischen die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet. Erste Mitteilung LI. 193. Zweite Mitteilung LII. 587.
Erstarrung des Fluors und Vereinigung des festen Fluors mit flüssigem Wasserstoff L. 489.
Erwiderung an Herrn Stock L. 611.
Essigsäure-Wassermischungen, Einfluss der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei solchen LII. 241.
Ester mehrbasischer Säuren, deren Verseifung LI. 749.
— saure, von methylsubstituierten Bernsteinsäuren L. 372.
Ether principe universel des forces LIII. 3*1.
Expériences élémentaires de physique. I. partie: travaux d'atelier; géométrie et mécanique; hydrostatique; chaleur L. 249.
Explossives Antimon, physikalisch-chemische Studien an dems. Zweite Mitteilung L. 291. Dritte Mitteilung LII. 129.

Faltenpunktskurve, Erscheinungen, welche auftreten, wenn diese der Löslichkeitskurve begegnet I. LI. 193; II. LII 587.
Farbe der Ionen LI. 252.
— Komplexbildung und Hydratation LIII. 317.
— und chemische Konstitution, Zusammenhang zwischen dens. bei chemischen Verbindungen L. 379.
Farbenphotographie L. 377.
Farbstoffe, organische, deren Absorption im Ultraviolett LI. 257.
Farbstofflösungen, wässerige, Absorptionsmessungen an dens. LI. 256.

Ferment, das fettspaltende, des Magens LI. 246.
— amylolytisches, Einfluss von Elektrolyten auf dessen Wirkung L. 635.
Fermente, lösliche, und Säuren, deren sukzessive Einwirkung auf Polysaccharide L. 493.
— — welche Polysaccharide hydrolysieren L. 490.
Fermentreaktion und Wärmetönung LI. 243.
Fermentwirkung und Katalyse, Elemente der chemischen Kinetik mit deren besonderer Berücksichtigung L. 624.
Fermentwirkungen LIII. 118.
Ferromagnetische Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle L. 248.
Feste Lösung, Kristallisation und Dissociation in solchen LI. 256.
— Lösungen, deren Dampfdruck. II. LI. 45.
— — Molekulargewichtsbestimmung an dens. (3. Mitteilung). L. 65. 4. Mitteilung: LI. 222.
Festigkeit des Glases L. 620.
Fettsäuren, die, und ihre Derivate in Phenollösung L. 246.
— hochmolekulare, deren Titration L. 627.
Feuerschwindung LII. 327.
Fibrinferment, dessen Zeitgesetz LI. 123.
Flammenleitung LI. 255.
Flammentemperaturen, deren chemische Bestimmung, und Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme LI. 374.
Fluidität und elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen LI. 511.
Fluor, festes, seine Vereinigung mit flüssigem Wasserstoff L. 489.
— sein Atomgewicht LI. 373.
— seine Erstarrung, und Vereinigung des festen Fluors mit flüssigem Wasserstoff L. 489.
Fluoreszenz. V. Mitteilung LII. 494. VI. Mitteilung: LII. 494.
— des Chinins LI. 271.
— und Lösungsmittel L. 350.
Fluoreszierende Stoffe, beruht ihre Wirkung auf Sensibilisierung? L. 125.
— Substanzen, chemische Vorgänge bei der Einwirkung von Licht auf diese L. 127.
Fluorkalium, Borsäure und Flusssäure LI. 749.
Flüssige Kristalle II. L. 244.
— — künstlicher Dichroismus bei dens. L. 244.
— Luft, Methode zur Bestimmung der Temperatur von Bädern ders. LI. 251.
Flüssigkeiten, deren Gleichung. Zweite Mitteilung LIII. 112.
— — Kompressibilität und Kohäsion L. 115.
— ihre gegenseitige Löslichkeit L. 506.
— liquidogene Theorie ders. L. 487.
Flüssigkeitsgemische, ihre innere Reibung LI. 732.
Flüssigkeitsthermoregulator LI. 746.
Flusssäure, Borsäure und Fluorkalium LI. 749.
Formeln, molekulare, geschmolzener Salze L. 246.
Formelzeichen LII. 506.
Forschung, metallurgische, neuere Ergebnisse ders. LIII. 369.
Freie Energie und Reaktionsgeschwindigkeit LI. 106.
Fricks Physikalische Technik LII. 122.
Friedel-Kraftssche Reaktion, dynamische Studien ders. L. 364.

Gallerten, Strukturbildung in dens. LII. 185.
Gärung, alkoholische, I. LI. 243.
Gase, deren experimentelle Untersuchung LII. 379.
— — Kompressibilität zwischen einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre Druck LII. 705.
— — Spannungkoeffizient L. 120.
— genauere Zustandsgleichung ders. III. L. 238.
— verflüssigte, magnetische Drehung der Polarisationsebene in dens. bei Atmosphärendruck II. LI. 371.
Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum, sowie Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden LIII. 123.
Gasentwicklungsapparat, tragbarer LII. 496.
Gassammelwanne und neuer Spektralflammenbrenner für Vorlesungszwecke LI. 374.
Gasspektra, elektrische, deren Entstehung LII. 242.
Gefrierpunkt von Wasser, seine molekulare Erniedrigung durch einige Salze in sehr konzentrierter Lösung LIII. 509.
Gefrierpunktsdepression, molekulare, des Wassers durch einige sehr konzentrierte Salzlösungen LI. 748.
Gefrierpunktserniedrigung, Modifikation der van't Hoffschen Theorie ders. LIII. 213.
Gefrierpunktskurven dynamischer Isomere. Ammoniumrhodanid und Thiocarbamid L. 370.

Gefrierpunktskurven, vollständige, binärer Metallegierungen L. 128.
Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen LII. 250.
Gelatine, Wirkungsgesetz des Trypsins auf dies. L. 493.
Geometrie, darstellende, ihre Anwendungen LII. 381.
Germanium, dessen angebliches Vorkommen in den Mineralien Euxenit, Samarskit usw. L. 616.
Geschwindigkeit der Esterbildung und elektrische Leitfähigkeit der α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren LI. 747.
— des Abklingens der Thoremanation LI. 627.
Geschwindigkeiten, relative, der Ionen des Silbernitrats in Gemischen von Alkoholen und Wasser LIII. 374.
Gesetz Oudemans LIII. 379.
— von Wiedemann und Franz, Verhalten einiger Legierungen dazu LI. 254.
Gesetzmässigkeit in der chemischen Dynamik LI. 603.
Gesundheitsamt, das Kaiserliche, dessen chemisches Laboratorium L. 382.
Gesteinspulver, die Ursache ihres Bindungsvermögens und die Plastizität der Tone L. 619.
Gewicht, spezifisches, von Zinkchlorid LI. 638.
Gewichte, spezifische, und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln LI. 368.
— — von Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid LI. 638.
— — — Lithiumchlorid, -bromid und -jodid LI. 638.
Gewichtsänderungen, angebliche, bei chemischen Reaktionen LI. 748.
Giftigkeit, relative, von destilliertem Wasser, Zuckerlösungen und Lösungen von einzelnen Bestandteilen des Seewassers für Seetiere L. 753.
Gilbert, Dr. William, seine Begründung der Lehre von Magnetismus und Elektrizität L. 381.
Gips, seine Kristallisationsfähigkeit L. 619.
— — Löslichkeit in Lösungen von Nitraten LIII. 508.
Gipsblättchen, Richtungsverschiedenheiten bezüglich ihrer Löslichkeit L. 616.
Glas, seine Festigkeit L. 620.
Glasblasen, Anleitung dazu L. 255.
Glasröhren, deren Widerstand gegen Druck, LI. 640.
Gleichgewicht, chemisches, der Mischungen geschmolzener Salze und ihre Dichten LI. 377.
Gleichgewicht, chemisches, und Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Systemen LII. 257.
— — — Temperaturgefälle LII. 239.
— im System: Natriumcarbonat, -bicarbonat, Kohlendioxyd und Wasser LIII. 248.
— zwischen einer Stickstoffbase und organischen Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln LI. 577.
Gleichgewichte, heterogene, vom Standpunkte der Phasenlehre. Zweites Heft LII. 252.
— in den Systemen: $TlNO_3$—KNO_3, $TlNO_3$—$AgNO_3$ und $TlNO_3$—$NaNO_3$ LI. 721.
— zwischen festen und flüssigen Phasen in ternären Systemen, welche pseudobinär sind LIII. 449.
— $6H' + 5J' + JO_3' \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$ und $6H' + 5Br' + 5BrO_3' \rightleftarrows 3Br_2 + 3H_2O$ LIII. 641.
Gleichgewichtskonstante, Einfluss des Lösungsmittels auf dies. LII. 479.
Gleichrichter, elektrolytischer, Theorie dess. LI. 752.
Gleichstrompolarisation, deren Anwendung bei Kohlrauschs Methode zur Messung elektrolytischer Leitungswiderstände LI. 255.
Glühkörper, elektrolytische, Elektrizitätsleitung darin LIII. 122.
— — Gasentladungen daran im Vakuum sowie Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden LIII. 123.
Glukose, Einfluss inaktiver Substanzen auf deren optische Drehung L. 443.
— ihre Birotation L. 640.
— und Lävulose, Einwirkung anorganischer Substanzen auf deren Drehung LI. 473.
Glukosederivate, Umlagerung zwischen einigen isomeren, und Mutarotation der Zuckerarten LII. 97.
Glukosen, stereoisomere, und Hydrolyse der glukosidischen Acetate LII. 113.
Glykosurie, deren Hervorrufung und Unterdrückung beim Kaninchen durch Elektrolyte L. 635.
Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie LIII. 380.
Gold-Silberreihe, deren Legierungen L. 496.
Gravitation L. 256.
Grösse, kleinstmögliche, von Lebewesen LI. 246.
Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie LIII. 256.

Grundlagen der exakten Naturwissenschaften LII. 374.
Grundriss der physikalischen Chemie L. 252.
Gruppen, auxochrome, deren Wirkung LII. 247.
Gummidruck LII. 253.

Halbbromsilber und Silber, ihre photographische Wirkung in Bromsilberemulsionen LII. 755.
Halogenacetanilide, intramolekulare Verschiebung bei diesen und ihre Geschwindigkeit LI. 370.
Halogenverbindungen, organische, Dynamik der Reaktion zwischen diesen und Natriumthiosulfat. 1. Teil LII. 120.
Halogenwasserstoffsäuren, flüssige, und flüssiger Schwefelwasserstoff, Ionisation und chemische Verbindung darin LII. 114.
Halogene, deren Einwirkung auf Verbindungen, welche die Carbonylgruppe enthalten L. 364.
— Phosphor und Schwefel, deren verflüssigte Hydride als leitende Lösungsmittel. I. LI. 630; II. LI. 631.
Haloide der Alkalimetalle und Radiumstrahlen L. 630.
Hämochromogen, Verhältnis der Gewichte, in welchem dieses sich mit Kohlenoxyd verbindet LII. 497.
Handbuch der angewandten physikalischen Chemie LIII. 382.
Harnabsonderung, Einfluss von Calcium und Baryum auf dies. L. 635.
Hefe, deren Biologie LI. 243.
Hefekatalase LI. 128.
Heizgase, ihr Arbeitswert und seine Ausnutzung LIII. 120.
Heliumspektrum, Einfluss des Quecksilberdampfes auf dass. L. 496.
Heterogenität der kolloidalen Sole (Antwort an die Herren G. Quincke und D. Konowalow) LI. 249.
High Temperature Measurements LIII. 252.
Hilfsbuch, Röntgenologisches LII. 379.
Homogenität, Violas Methode der Ableitung der Kristallachsen aus dem Prinzip ders. L. 506.
Homologe Reihen, Regelmässigkeiten in dens. L. 43.
Hydrastinin, dessen Konstitution LII. 112.
Hydratation in Lösung LII. 224.
— Komplexbildung und Farbe LIII. 317.
Hydratbildung des Milchzuckers in Lösung L. 273.
Hydrate des Nickelsulfats, deren Löslichkeitskurven L. 366.
Hydrate der Salpetersäure L. 625.
Hydrazin und darin aufgelöste Stoffe, deren Leitvermögen LI. 749.
Hydrazinhydrat, dessen Dampfdichte L. 631.
Hydrazinwassergemische, deren Dichten LI. 370.
Hydrazin + Wasser, Siedepunktskurve dieses Systems LI. 370.
Hydride des Rubidiums und des Cäsiums, deren Darstellung und Eigenschaften L. 488.
— verflüssigte, des Phosphors, Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel I. LI. 630; II. LI. 631.
Hydrodiffusion der Elektrolyte L. 309.
Hydrolyse der glukosidischen Acetate und stereoisomere Glukosen LII. 113.
— des Rohrzuckers, Einfluss der Metalle darauf L. 560.
— fraktionierte, der Amygdalinsäure. Isoamygdalin LII. 748.
— von Äthylbutyrat durch Lipase LI. 637.
— von Rohrzucker durch *d*- und *l*-Kampfer-β-sulfonsäure LII. 248.
Hydroperoxyd, dessen Bestimmung mittels Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kaliumpersulfat L. 371.
— seine Einwirkung auf Tellurdioxyd LI. 379.
— und Carosche Perschwefelsäure, Einfluss des kolloidalen Platins auf deren Gemische LII. 748.
Hydrotropische und phototropische Reizung, Stoffwechselprozesse dabei LI. 246.
Hydroxyde, alkalische, und Ammoniak, Messung ihrer relativen Stärken durch ihre Einwirkung auf Kotarnin L. 366.
Hydroxylionen, deren Einfluss auf die tryptische Verdauung LI. 246.
— des Blutes L. 637.
— des Blutserums, deren Konzentration L. 638.
Hypochlorite, deren Theorie L. 511.
— und elektrische Bleiche LIII. 252.

Imbibition des Sandes durch Flüssigkeiten und Gase LII. 247.
Immunität LII. 500.
Indigo, Wirkung der Oxalsäure beim Ätzen dess. LI. 127.
Indium. I. Abhandlung LII. 495.
Industrie, anorganische chemische L. 382.
— elektrochemische, Deutschlands. L. 377.
Inversionsgeschwindigkeit des Menthons. L. 755.

Invertin, Einfluss von Elektrolyten auf dessen Wirkung L. 635.
Ionen, deren Farbe LI. 252.
— deren Temperaturkoeffizienten im Wasser L. 114.
— führen diese während der Elektrolyse das Lösungsmittel mit? LI. 371.
— Geschwindigkeit ihrer Wiedervereinigung in der Luft und Lufttemperatur L. 499.
— ist deren erregende und hemmende Wirkung eine Funktion ihrer elektrischen Ladung? LI. 244.
Ionengrössen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten LIII. 257.
Ionenlehre und osmotischer Druck in den medizinischen Wissenschaften L. 254.
Ionenwirkungen, entgiftende, und Rolle der Wertigkeit der Kationen bei diesen Vorgängen LI. 244.
Ionisation der Luft bei verschiedenen Temperaturen und Drucken L. 505.
— in Gasen, durch Röntgenstrahlen hervorgebracht, Einfluss der Temperatur auf dies. L. 499.
— und chemische Verbindung LII. 113.
Iridium, Platin und Rhodium, Verhalten der Anoden aus diesen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure LI. 65.
Isoamygdalin. Fraktionierte Hydrolyse der Amygdalinsäure LII. 748.
Isohydrie, Nachweis von Komplexbildungen bei Säuren mit deren Hilfe LI. 59.
Isomere, dynamische, deren Gefrierpunktskurven. Ammoniumrhodanid und Thiocarbamid L. 370.
Isomerie, dynamische. 1. Teil: LII. 748.
— — 2. Teil: LII. 749; 3. Teil: LII. 750.
— und optische Aktivität der fünfwertigen Stickstoffverbindungen L. 245.
Isomorphismus L. 618.
Isothermen, deren Berechnung LI. 253.
Isozimtsäure, zur Frage nach ders. L. 628.

Jahrbuch der Elektrochemie LII. 512.
— der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1904 LI. 758.
Jarosit- und Alunitgruppe, Beiträge zu ihrer Kenntnis L. 509.
Jod, dessen Molekulargrösse in seinen Lösungen LI. 749.
— Natur seiner Lösung in einer wässerigen Lösung von Jodkalium LII. 121.
Jodkalium, Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf dass. LII. 498.
Jod- und Jodwasserstoffsäure, Reaktion zwischen dens. LIII. 507.

Kadmiumbromid und Kadmiumchlorid, deren spezifische Gewichte LI. 638.
Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid, deren spezifische Gewichte LI. 638.
Kadmiumelement, Komiteebericht über dass. an das American Institute of Electrical Engineers LIII. 511.
Kalium- und Baryumchlorid und Kalium- und Baryumnitrat, deren Löslichkeit LIII. 511.
Kalium- und Baryumnitrat und Kalium- und Baryumchlorid, deren Löslichkeit LIII. 511.
Kalilauge und Wismutoxyhaloide, deren Umsetzungen LII. 497.
Kaliumamalgam, seine Einwirkung auf Lösungen von Natriumsalzen LIII. 503.
Kalkofen- und Kesselhauskontrolle. L. 250.
Kalkspat, Schwerspat und Gips, deren Kristallisationsfähigkeit L. 619.
Kalorimetrische Messungen an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff LI. 252.
Kampfocarbonsäure, Versuche damit. V.—VIII. Mitteilung LI. 247.
Kanalstrahlen, ihre chemische Wirkung LI. 248.
Kapazität der Akkumulatoren, deren Steigerung LI. 253.
Kapillaranalyse, Studien über deren Anwendung LII. 504.
Kapillarelektrische Erscheinungen, Theorie ders. III. LI. 167.
Kapillarität, Kohäsion und Wachstum der Kristalle L. 614.
— und Durchlässigkeit der Bodenerde L. 619.
Kapillarschicht, Dicke und Spannung ders. LI. 344.
Katalyse durch kolloidale Metalle usw., Rolle der Diffusion bei ders. LI. 641.
— und Fermentwirkung, Elemente der chemischen Kinetik mit deren besonderer Berücksichtigung L. 624.
Katalytische Wirkungen des Platinschwarzes LI. 378.
— Zersetzung des Allyl- und Benzylalkohols und der sekundären und tertiären Fettalkohole durch feinzerteilte Metalle L. 492.
— — Äthylalkohols durch pulverisierte Metalle L. 490.
— — primärer Alkohole durch feinzerteilte Metalle L. 492.
Kathodenpotential und elektrolytische Reduktionswirkung L. 713

Kathodenpotential, Ursache seiner spontanen Depression bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure LII. 349.
Kathodenstrahlemission von Metalloid- und Elektrolytkathoden, sowie Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum LIII. 123.
Kathodenstrahlen, ihre chemische Wirkung LII. 496; LIII. 125.
Kathoden- und Röntgenstrahlen, ihr Wesen L. 512.
Kegelschnitte und ihr Zusammenhang durch die Kontinuität der Weitenbehaftungen LII. 512.
Kesselhaus- und Kalkofenkontrolle L. 250.
Kieselsäureanhydrid, dessen Wirkung auf die Schmelzen der Alkalicarbonate LI. 377.
Kieselsäuren, ihre Darstellung durch Zersetzung der natürlichen Silikate LIII. 349.
Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen, Kristalldiagnose ders. LIII. 370.
Kohäsion, Kapillarität und Wachstum der Kristalle L. 614.
— und Kompressibilität der Flüssigkeiten L. 115.
Kohlehydratverbrennung in den Muskeln und ihre Beeinflussung durch das Pankreas I. L. 634.
Kohlen, Auswahl ders. LII. 505.
Kohlenoxyd, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, deren Kompressibilitäten LI. 627.
Kohlensäure, atmosphärische, Absorption der Erdstrahlung durch dies. L. 619.
— deren Verhalten gegen mechanische Schwingungen in der Nähe des kritischen Punktes LI. 755.
Kohlenstoff, dreiwertiger, zur Kenntnis dess. LI. 501.
Kohlenstoffverbindungen, Chemie ders. L. 382.
Kollodiummembran LII. 497.
Kolloidale Kieselsäure, Analogie ihrer Wirkungen mit den Reaktionen der Immunkörper L. 638.
— Metalle, deren Darstellung LI. 379.
— Sole, deren Heterogenität (Antwort an die Herren G. Quincke und D. Konowalow) LI. 249.
— deren Wanderung LII. 637.
— ihre Klassifikation LI. 376.
— Theorie ders. II. LI. 129.
Komiteebericht über das Kadmiumelement an das American Institute of Electrical Engineers LIII. 511.
Komplexbildung, Hydratation und Farbe LIII. 317.
Komplexbildungen, deren Nachweis bei Säuren mit Hilfe der Isohydrie LI. 59.
Kompressibilität und Kohäsion der Flüssigkeiten L. 115.
— von Gasen zwischen einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre Druck LII. 705.
— von festen Stoffen LI. 629.
Kompressibilitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd LI. 627.
Koenenit L. 616.
Konstanten, physikalische, bei niedrigen Temperaturen. 1. Dichten von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff usw. LI. 628.
Konstitution, chemische, und Farbe, Zusammenhang zwischen dens. bei chemischen Verbindungen L. 379.
— chemische, und Paragenese der natürlichen Eisensulfate L. 622.
— der Kristalle L. 621.
— gewisser Silikate L. 368.
Konstruktion zur direkten Ablesung der Skala einer Wheatstoneschen Brücke LI. 752.
Kontaktkatalyse, periodische LIII. 248.
Kontaktwirkung von Eisenoxyd, Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch dies. LI. 125.
Konzentrationsketten mit nichtmischbaren Lösungsmitteln L. 243.
Kraftfelder, magnetische LIII. 254.
Kristallachsen, Violas Methode ihrer Ableitung aus dem Prinzip der Homogenität L. 506.
Kristalle, deren Absonderung aus Legierungen LI. 370.
— deren Kohäsion, Kapillarität und Wachstum L. 614.
— deren Konstitution L. 621.
— erweichen sie in der Nähe ihres Schmelzpunktes? LIII. 341.
— flüssige LI. 756.
— isomorphe, deren optische Eigenschaften L. 615.
— Volumentheorie ders. L. 617.
Kristallform und chemische Zusammensetzung, Beziehung zwischen beiden LIII. 369.
Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle LIII. 126.
Kristallisation des Calaverits L. 510.
— in Systemen mit drei Komponenten LIII. 505.
— und Dissociation in fester Lösung LI. 256.
Kristallisationsfähigkeit von Kalkspat, Schwerspat und Gips L. 619.

Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen geschmolzener Mineralien L. 509.
Kristallisierte Stoffe, ihre Ausflussgeschwindigkeit L. 241.
Kristallographie, Grundzüge ders. LII. 382.
— chemische, Einleitung in dies. LII. 380.
Kristallographische Untersuchungen einiger Benzolverbindungen L. 623.
Kristallstruktur L. 506.
— Theorie ders. L. 509.
Kristallvolumen L. 617.
Kristallwasser, dessen spezifische Wärme LIII. 373.
Kristallwassermenge, Einfluss der Temperatur auf dies. Zwölfte Mitteilung LII. 231.
Kritische Erscheinungen und Verdampfung, Theorie ders. L. 241.
— Lösungen, deren Trübung LI. 249.
Kritisches Gebiet der Lösungen und die Erscheinungen der Opaleszenz LI. 249.
Krokoitkristalle von Tasmanien L. 511.
α- und β-Krotonsäuren, ihre dynamische Isomerie. Erster Teil LII. 748.
Kryoskopie, vergleichende. Erster Teil: Die Fettsäuren und ihre Derivate in Phenollösung L. 246.
— vergleichende. Zweiter Teil LII. 751.
Krypton, Neon und Xenon, deren Spektren L. 500.
— Versuch, dessen relative Mengen in atmosphärischer Luft zu berechnen L. 497.
Kupfer- und Nickelsalze, Luftabsorption ihrer wässerigen Lösungen LI. 256.
Kupfer und Sauerstoff LI. 379.
Kupfer-Zinklegierungen LIII. 507.
Kuprimetaborat, Sauerstoffentwicklung daraus LI. 373.

Laboratorium, das chemische, des Kaiserlichen Gesundheitsamtes L. 382.
Laboratory Exercises in Physical Chemistry L. 378.
— Manual in Organic Chemistry for Beginners L. 376.
Lanthan, dessen Atomgewicht LI. 375.
— und Cer, Untersuchungen darüber L. 626.
Lävulose und Glukose, Einwirkung anorganischer Substanzen auf deren Drehung LI. 473.
Lebewesen, deren kleinstmögliche Grösse LI. 246.
Lecithane und ihre Bedeutung für die lebende Zelle LI. 245.
Lecithin, Kephalin und Cerebrin aus Nervensubstanz LI. 245.
Lecithin, seine Beziehung zu Fermenten LIII. 120.
Legierungen, Absonderungen von Kristallen daraus LI. 370.
— der Amalgame, feste, Verlauf von deren Schmelzlinien LI. 369.
— — Gold-Silberreihe L. 496.
— und Amalgame, deren elektromotorisches Verhalten LI. 369.
— unmagnetischer Metalle, deren ferromagnetische Eigenschaften L. 248.
— Verhalten einiger zum Gesetz von Wiedemann und Franz LI. 254.
Lehrbuch der unorganischen Chemie LII. 507.
— — physikalischen Chemie von H. v. Jüptner II, 1 L. 381.
— — Stereochemie L. 253.
— — der technischen Physik von H. Lorenz L. 255.
— methodisches, der Chemie und Mineralogie LII. 506.
Leitfaden für das elektrotechnische und elektrochemische Seminar L. 253.
— — die quantitative chemische Analyse LII. 376.
Leitfähigkeit, elektrische, und Fluidität von Lösungen LI. 511.
— — Geschwindigkeit der Esterbildung der α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren LI. 747.
— — von gepressten Pulvern. II. Mitteilung: Leitfähigkeit von Metalloxyden und Metallsulfiden LI. 248.
— — — Lösungen des Natriums in Gemischen von Äthyl- und Methylalkohol mit Wasser LI. 368.
— gesättigter wässeriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid LI. 379.
Leitfähigkeitsmessungen, Untersuchung der Hydrolyse durch solche LI. 635.
Leitungswiderstände, elektrolytische, Anwendung von Gleichstrompolarisation bei Kohlrauschs Methode zur Messung ders. LI. 255.
Leitvermögen, elektrisches, sehr verdünnter Lösungen von Salz- und Salpetersäure LII. 630.
— — von Lösungen in Methylalkohol in der Nähe ihrer kritischen Temperatur. I. und II. LIII. 370.
— — — Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung LII. 249.
— gewisser Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Gemischen dieser Lösungsmittel LIII. 375.
— von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässeriger Lösung L. 113.

Leitvermögen von Hydrazin und von darin aufgelösten Stoffen LI. 749.
— — Lösungen der Elektrolyte, Einfluss der Temperatur auf dass. L. 495.
— — Nickelsulfathydraten in Methylalkohollösung LI. 371.
— wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen LI. 744.
Leonit aus Leopoldshall L. 614.
Licht, chemische Vorgänge bei dessen Einwirkung auf fluoreszierende Substanzen L. 127.
Lichtabsorption wässeriger Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen LI. 256.
Lichtbehandlung nach Dreyer. Zur Theorie der Sensibilisierung und Prüfung einiger Sensibilisatoren L. 125.
Lichtbrechungsexponent und Dichte bei einigen Mineralien L. 623.
Liebig, Justus, aus seinen Lehr- und Wanderjahren L. 248.
Lipase, Hydrolyse von Äthylbutyrat durch dies. LI. 637.
Lipolytische Wirkungen, deren Mechanismus L. 491.
— — ihre Umkehrbarkeit L. 494.
Lithium, dessen elektrolytische Abscheidung, und Zersetzungskurven von Lithiumchlorid in alkoholischen Lösungen LIII. 504.
Lithiumchlorid in alkoholischen Lösungen, seine Zersetzungskurven, und elektrolytische Abscheidung von Lithium LIII. 504.
— -bromid und -jodid, deren spezifische Gewichte LI. 638.
Logarithmentafeln, vier- und fünfstellige LII. 506.
Löslichkeit des Arseniks und Molekularzustand seiner Lösung LI. 372.
— einiger Salze der Erdalkalimetalle mit organischen Säuren in Essigsäure LI. 501.
— — schwerlöslicher Salze im Wasser bei 18°. L. 355.
— gegenseitige, geschmolzene Mineralien L. 508.
— — von Flüssigkeiten L. 506.
— und Diffusion in Lösungen von dissociierten Gasen LI. 512.
— von Baryum- und Merkurichlorid LIII. 511.
— — Gips in Lösungen von Nitraten LIII. 508.
— — von Gipsblättchen, Richtungsverschiedenheiten bezüglich ders. L. 616.
— — Kalium- und Baryumnitrat und von Kalium- und Baryumchlorid LIII. 511.
Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. I. LI. 748.
Löslichkeitsbeeinflussung LI. 385.
Löslichkeitskurve, Erscheinungen, welche auftreten, wenn diese der Faltenpunktskurve begegnet I. LI. 193; II. LII. 587.
Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats L. 366.
— Knicke in dens. LIII. 508.
Löslichkeits- und Bildungsverhältnisse der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle L. 81.
Lösungen, kolloidale LII. 733.
— nichtverdünnte, über deren Theorie LI. 370.
Lösungsdruck, chemischer, der Metalle und chemische Übertragbarkeit der Metallpotentiale LII. 55.
Lösungsmittel, associiertes, seine Wirkung auf die Association eines andern associierten Lösungsmittels LII. 758.
—, führen das die Ionen während der Elektrolyse mit? LI. 371.
— leitende, die verflüssigten Hydride des Phosphors, Schwefels und der Halogene als solche. I. LI. 630; II. LI. 631.
— und Fluoreszenz L. 350.
Lösungswärme organischer Flüssigkeiten in organischen Lösungsmitteln und ihre spezifische Wärme LIII. 371.
Lufttemperatur, Beziehung der Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Ionen in der Luft zu ders. L. 499.
Lumière, la, son action sur la toxicité de l'éosine et de quelques autres substances pour les paramécies L. 125.

Magnesiumoxalat, dessen wässerige Lösungen LI. 744.
Magnetisierungszahl der Eisen- und Mangansalzlösungen, ist sie abhängig von der Feldstärke? LI. 255.
Magnetismus und Elektrizität, Begründung ihrer Lehre durch Dr. William Gilbert L. 381.
Malonsäurediäthylester, dessen Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse LI. 383.
Mangan- und Eisensalzlösungen, ist deren Magnetisierungszahl abhängig von der Feldstärke? LI. 255.
Manuel pratique des mesures physicochimiques LI. 757.
Massanalyse L. 382.
Materialprüfungsamt, Königliches, der Technischen Hochschule zu Berlin LII. 123.
Materie, stromleitende, deren Eigenschaften. I. Zugfestigkeit. II. Schmelzpunkt LI. 755.

Mathematische Behandlung der Naturwissenschaften, Einführung in dies. L. 379.
Mathematischer Unterricht an den höhern Schulen, dessen zeitgemässe Umgestaltung L. 383.
Mechanik, die, in ihrer Entwicklung LII. 251.
— Vorlesungen über deren Prinzipe. II. Teil LII. 128.
Menthon, dessen Inversionsgeschwindigkeit L. 755.
Messgenauigkeit, kalorimetrische, deren Erhöhung durch Anwendung von Platinthermometern LI. 252.
Messung flüssiger elektrolytischer Widerstände, neue Methode ders. und einige ihrer Anwendungen LI. 750.
Metaphosphate, zu deren Kenntnis LI. 375.
Metallammoniumhydroxyde, zur Kenntnis ders. LI. 500.
Metallchloride, deren Molekulargewicht LI. 124.
Metalle, Ausflussgeschwindigkeit einiger LI. 250.
— deren Einfluss auf die Hydrolyse des Rohrzuckers L. 560.
— deren spezifische Wärme und Atomgewicht L. 497.
— einige elektropositive, deren Wirkung auf Jodkalium LII. 498.
— feinzerteilte, katalytische Zersetzung des Allyl- und Benzylalkohols und der sekundären und tertiären Fettalkohole durch dies. L. 492.
— — — — primärer Alkohole durch dies. L. 492.
— ihre Passivität LIII. 112.
— kolloidale, Rolle der Diffusion bei der Katalyse durch dies. LI. 641.
— pulverisierte, katalytische Zersetzung des Äthylalkohols durch dies. L. 490.
— und Metalloide L. 382.
Metallegierungen, binäre, ihre vollständigen Gefrierpunktskurven L. 128.
— das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter dens. II. L. 200.
Metallhydride, deren elektrische Nichtleitfähigkeit L. 488.
Metallhydroxyde, Studien über dies. I. LII. 499.
Metalloide und Metalle L. 382.
Metalloid- und Elektrolytkathoden, ihre Kathodenstrahlemission und Gasentladungen an elektrolytischen Glühkörpern im Vakuum LIII. 123.
Metalloxyde und Metallsulfide, deren elektrische Leitfähigkeit LI. 248.
Metallpotentiale, deren chemische Übertragbarkeit und der chemische Lösungsdruck der Metalle LII. 55.
Metallsalze, Reaktionen von solchen in Pyridin LI. 124.
Metallsulfide und Metalloxyde, deren elektrische Leitfähigkeit LI. 248.
Methode, eine einfache, zur direkten Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten L. 119.
— hohe osmotische Drucke direkt zu messen LI. 629.
— neue, für die Messung flüssiger elektrolytischer Widerstände und einige ihrer Anwendungen LI. 750.
Methoden, kalorimetrische, deren relativer Wert LIII. 314.
— — relativer Wert der zur Bestimmung der Verbrennungswärme flüchtiger organischer Verbindungen benutzten LI. 657.
Methylalkohollösung, Nickelsulfathydrate in ders.: Leitvermögen von Nickelsulfathydraten in Methylalkohollösung LI. 371.
Methylcarbamid, seine Zersetzung LII. 751.
Methylengruppen, Abspaltung von Wasserstoffion aus dens. L. 755.
Mikroskopische Methode zur Molekulargewichtsbestimmung L. 369.
— Schnitte und feste Eiweisskörper, deren Anfärbungen LI. 245.
Mikroskopmodell und Planimeterokular zur geometrischen Gesteinsanalyse LIII. 368.
Milchzucker in Lösung, Hydratbildung dess. L. 273.
Mineralien, deren Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung L. 508.
— deren Schmelzpunkte L. 508.
— — — und Ausscheidungsfolge L. 510.
— einige, deren Lichtbrechungsexponent und Dichte L. 623.
— geschmolzene, deren gegenseitige Löslichkeit L. 508.
— — — Kristallisationsgeschwindigkeit und Kristallisationsvermögen L. 509.
— Untersuchung verschiedener auf Radioaktivität mittels des photographischen Verfahrens L. 617.
— verschiedener Art, deren regelmässige Verwachsungen L. 621.
Mineralogie, physikalisch-chemische LIII. 382.
Mischkristalle, anomale L. 617.
— in Systemen dreier Stoffe I. L. 169; II. LI. 547; III. LII. 513.
— und Doppelsalze L. 618.

Mischkristalle, wasserhaltige, deren Spaltung. II. L. 567.
Modell, mechanisches, zur Illustration der Gasgesetze LIII. 506.
— zur Demonstration der Hittorfschen Theorie der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen LIII. 374.
Molekularanziehung LIII. 506.
Molekulare Anziehung. III. LII. 510.
Molekulargewicht der Metallchloride LI. 124.
— mikroskopische Methode zur Bestimmung dess. L. 369.
— und Oberflächenspannung von verflüssigtem Stickstoffoxydul LI. 744.
Molekulargewichte in siedender konzentrierter Schwefelsäure LIII. 129.
— und kleine Temperaturdifferenzen, Modifikationen des Thermometers für die Bestimmung von solchen LI. 329.
Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen“ (3. Mitteilung) L. 65.
Molekulargewichtsbestimmungen an „festen Lösungen“. IV. LI. 222.
— bei sehr hohen Temperaturen LI. 368.
Molekulargrösse des Jods in seinen Lösungen LI. 749.
Molekularvolumina von anorganischen Salzen, deren Regelmässigkeiten in wässeriger Lösung LI. 251.
Monographien über angewandte Elektrochemie. XI. LI. 758.
Mutarotation der Zuckerarten und Umlagerung zwischen einigen isomeren Glukosederivaten LII. 97.

Nachtrag zu Wegscheiders Mitteilungen: „Zur Kenntnis der Phasenregel“ LII. 171.
Nachwirkung, thermometrische, und zufällige Wärmeverluste, deren Elimination in der Kalorimetrie LII. 551.
Naphtalin, spezifische Wärme seiner Lösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln LI. 250.
Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, ihre spezifischen Gewichte und ihre Wärmeausdehnung LI. 368.
Natrium, elektrolytische Leitfähigkeit von dessen Lösungen in Gemischen von Äthyl- und Methylalkohol mit Wasser LI. 368.
— neutrales, schwefligsaures, und aldehydschwefligsaures, deren Ausscheidung beim Hunde L. 124.
Natrium- und Kaliumamalgam, deren Einwirkung auf verschiedene wässerige Salzlösungen LIII. 502.
Natriumamalgam, seine Einwirkung auf Lösungen von Kaliumsalzen LIII. 503.
Natriumcarbonat, Einwirkung von Titansäureanhydrid auf dass. LI. 378.
Natriumdampf, quantitative Bestimmung seiner anomalen Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Gebiet LIII. 378.
Natriumhydroxyd in wässeriger Lösung, dessen elektrisches Leitvermögen LII. 249.
— reines LII. 494.
Natriumsulfate, Darstellung zweier LI. 373.
Natriumthiosulfat, Dynamik der Reaktion zwischen diesem und organischen Halogenverbindungen. 1. Teil LII. 120.
Naturkräfte, ihre Einheit in der Thermodynamik L. 256.
Neon, Krypton und Xenon, deren Spektren L. 500.
Nephelometer LI. 634.
Nernstlampen und Hohlkörper aus Nernstmasse, pyrometrische Untersuchungen daran LII. 248.
Nervenreizung, elektrische, durch Wechselströme LII. 496.
Nickel und Tellur, deren elektrisches Potential LI. 379; LIII. 245.
Nickelcarbonyl, dessen chemische Reaktionen. Erster Teil: Reaktionen mit den Halogenen und andern anorganischen Substanzen L. 367. Zweiter Teil: Reaktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Synthesen von Aldehyden und Anthracenderivaten L. 367.
— physikalische Eigenschaften dess. L. 497.
Nickelsulfat, Löslichkeitskurven seiner Hydrate L. 366.
Nickelsulfathydrate in Methylalkoholösung: Leitvermögen von Nickelsulfathydraten in Methylalkoholösung LI. 371.
Nickel- und Kupfersalze, Lichtabsorption ihrer wässerigen Lösungen LI. 256.
Nitrierung, deren Reaktionskinetik L. 385.
Nitroderivate organischer Verbindungen, deren elektrochemische Reduktion L. 376.
Nitrosoalkylurethane und Anthranil, deren optisches Verhalten und Konstitution LI. 501.
p-Nitrosodimethylanilin, dessen Absorptionsspektrum LII. 112.

Nitrosodimethylanilin, seine anomale Dispersion, Absorption und Oberflächenfarbe LIII. 379.
Nitrozellulose, Anwendbarkeit eines Apparates zur Aufzeichnung mit Gasentwicklung verbundener chemischer Vorgänge für das Studium ihrer allmählichen Zersetzung L. 639.
Normalelemente mit verdünnter Lösung, deren Thermochemie LI. 253.
Notiz, betr. Zersetzung des Antimonwasserstoffs L. 111.
Novitäten, chemische LII. 380.
N-Strahlen Blondlots LII. 127.

Oberflächenspannung und Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel LI. 247.
— und Molekulargewicht von verflüssigtem Stickstoffoxydul LI. 744.
Œuvres scientifiques de L. Lorenz L. 380.
Ofen, neuer elektrischer LIII. 510.
Ontogenese, deren Energetik. Zweite Mitteilung: Verbrauch an chemischer Energie während der Entwicklung von Bakterienkulturen L. 634.
— — — Dritte Mitteilung: Energieumsatz des Seidenspinners während der Entwicklung im Ei und während der Metamorphose L. 634.
Opaleszenz, deren Erscheinungen, und das kritische Gebiet der Lösungen LI. 249.
Optische Aktivität und Isomerie der fünfwertigen Stickstoffverbindungen L. 245.
— Drehung der Glukose, Einfluss inaktiver Substanzen auf dies. L. 443.
Organic Chemistry, a Laboratory Manual for Beginners L. 376.
Orthosalpetersäure L. 625.
Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften L. 254.
Otto Ules Warum und Weil. I. Physikalischer Teil LIII. 381.
Oudemans Gesetz LIII. 379.
Oxalsäure, deren Wirkung beim Ätzen des Indigos LI. 127.
Oxydasen der Tintenfische L. 488.
Oxydation der Mono- und Dichlortoluole L. 366.
— induzierte, deren Mechanismus und katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxyds LIII. 249.
Oxydationsgeschwindigkeit der Seitenkette, Einfluss von Substitution im Kerne auf dies. I. Oxydation der Mono- und Dichlortoluole L. 366; LII. 752.
Oxydationsverfahren bei der Abwässerreinigung LI. 125.
Oxyde einiger edeln Metalle, deren optische Eigenschaften LII. 242.
Oxydierbarkeit des Platins LI. 126.
Oxytriazole, hydrierte, deren Bildung LI. 501.
Ozon, dessen Bildung bei hohen Temperaturen LIII. 122.
— dessen Einwirkung auf Wasserstoff LI. 373.
— zur Kenntnis dess. LI. 376.
Ozonbildung, Einfluss der Natur des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials auf dies. LI. 376.
Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladung LII. 757.
— — — durch stille elektrische Entladungen LII. 756.

Palladium- und Platinplatten, Wanderung galvanischer Polarisation durch dies. LIII. 246.
Paragenese und chemische Konstitution der natürlichen Eisensulfate L. 622.
Paramagnetismus einiger hexagonaler und regulärer Kristalle L. 507.
Partialdichtigkeitsänderung eines Lösungsmittels mit der Konzentration der Lösung, Gesetz ders. L. 241.
Passivität der Metalle LIII. 112.
Pentanthermometer LII. 247.
Pepsinbestimmung, quantitative, Methode ders. II. Alkalibildungsvermögen und Titration der Magensäfte L. 636.
Peptonhäutchen auf einer Wasserfläche LII. 1.
Perjodide in Nitrobenzollösung. Zweiter Teil: Perjodide der Alkali- und Erdalkalimetalle L. 630.
— in organischen Lösungsmitteln L. 371.
Permanganatoxalsäurereaktion, ihre Kinetik LIII. 115.
Petrogenetische Fragen L. 508.
Pharmakologische Wirkungen der organisch gebundenen schwefligen Säuren und des neutralen schwefligsauren Natriums, vergleichende Untersuchung ders. L. 124.
Phasengleichgewichte im System Acetaldehyd + Paraldehyd LI. 750.
Phasenregel, zur Kenntnis ders. L. 357.
Phenol, sein Zustandsdiagramm L. 244.
— Überführungszahl einiger Salze in dems. L. 243.
Phenolphtalein, dessen Konstitution L. 370.

Phenolphtaleïn, seine Dissociationskonstante und seine Anwendung als Indikator LI. 636.
d- und l-Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze. Optisch-aktive Stickstoffverbindungen L. 368.
Phenylbernsteinsäure und ihre Veresterung L. 121.
Philosophie der Botanik LII. 503.
Phosphor, Schwefel und Halogene, deren verflüssigte Hydride als leitende Lösungsmittel. I. LI. 630; II. LI. 631.
— seine Verbrennungswärme, und Phosphorsäureanhydrid L. 488.
Phosphoreszenz LII. 241.
Phosphorsäureanhydrid und Verbrennungswärme des Phosphors L. 488.
Photochemische Reaktionen, umkehrbare, im homogenen System. Anthracen und Dianthracen. I. LI. 297; II. LIII. 385.
Photodynamische Stoffe, ihre Wirkung auf Protozoen und Enzyme L. 126.
— (fluoreszierende) Substanzen, deren Wirkung auf Paramäzien und Enzyme bei Röntgen- und Radiumbestrahlung L. 128.
Photographie, Misserfolge in ders. LIII. 254.
Photographische Platten, ihre Sensitometrie L. 118.
Photographisches Verfahren, Untersuchung verschiedener Mineralien auf Radioaktivität mittels dess. L. 617.
Physical Chemistry, Laboratory Exercises in L. 378.
Physikalische Chemie, Grundriss ders. L. 252.
— — Lehrbuch von H. v. Jüptner. II 1. L. 381.
— Grössen, die für Technik und Praxis wichtigsten L. 249.
Physiologische Chemie LIII. 253.
Planimeterokular und Mikroskopmodell zur geometrischen Gesteinsanalyse LIII. 368.
Plastizität der Tone und die Ursache des Bindungsvermögens von Gesteinspulvern L. 619.
Platin, Iridium und Rhodium, Verhalten der Anoden aus diesen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure LI. 65.
— kolloidales, sein Einfluss auf Gemische von Caroscher Perschwefelsäure und Hydroperoxyd LII. 748.
— seine Oxydierbarkeit LI. 126.
Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds vom Standpunkte der Diffusion LII. 737.
Platinschwarz, dessen katalytische Wirkungen LI. 378.
Platinthermometer, Erhöhung der kalorimetrischen Massgenauigkeit durch deren Anwendung LI. 252.
— Vergleich dess. mit dem Normalthermometer zwischen 444 und — 190° LII. 437.
Platin- und Palladiumplatten, Wanderung galvanischer Polarisation durch dies. LIII. 246.
Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften. IV. Band. LII. 127.
Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung L. 641.
— galvanische, ihre Wanderung durch Platin- und Palladiumplatten LIII. 246.
Polarisationsbank für die mineralogisch-optische Schausammlung L. 615.
Polymorphie in der Reihe der Chloroplatinate und -stannate L. 511.
Portlandzement, geschichtliche Entwicklung der Theorien über seine Konstitution LIII. 116.
Potential, elektrisches, des Nickels und Tellurs LI. 379; LIII. 245.
Potentialgefällemethode zur Bestimmung des Widerstands eines in Bewegung befindlichen Elektrolyten LIII. 372.
Practical Methods of Electrochemistry LIII. 512.
Praktikum, chemisches LII. 251.
— — für Mediziner LII. 253.
— physikalisches LII. 380.
Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse LIII. 116.
Prinzipe der Mechanik, Vorlesungen darüber. II. Teil LII. 128.
Pulver, gepresste, deren elektrische Leitfähigkeit. II. Mitteilung: Leitfähigkeit von Metalloxyden und Metallsulfiden LI. 248.
Pyridin, Reaktionen von Metallsalzen in dems. LI. 124.
α-Pyridone, deren Konstitution LI. 382.
Pyrometrische Untersuchungen an Nernstlampen und Hohlkörpern aus Nernstmasse LII. 248.
Pyronverbindungen, deren Konstitution, und Wirkung des Acetylchlorids auf das Natriumsalz des Diacetylacetons LII. 111.

Quarz, zu seiner kristallographischen Kenntnis LIII. 368.
Quecksilber, metallisches, Gewinnung eines intensiv radioaktiven Gases aus dems. L. 505.

Quecksilber, seine Volumenänderung beim Übergang aus dem starren in den flüssigen Zustand, und thermische Ausdehnung des starren Quecksilbers LI. 253.
— und Wasser, ihre kritische Temperatur LII. 758.
Quecksilberchlorür, dessen Reduktion durch Silber L. 481.
Quecksilberdampf, dessen Einfluss auf das Heliumspektrum L. 496.
Quecksilbersulfid, schwarzes und rotes, Leitfähigkeit gesättiger wässeriger Lösungen dess. LI. 379.

Radioaktive Änderung L. 503.
Radioaktives Gas aus metallischem Quecksilber L. 505.
Radioaktivität LII. 127.
— der Atmosphäre LI. 509.
— des Radiums und des Thoriums L. 502.
— — Urans L. 502.
— — Wasserstoffperoxyds LI. 256.
— sekundäre, bei der Elektrolyse von Thoriumnitrat LI. 752.
— Untersuchung verschiedener Mineralien darauf mittels des photographischen Verfahrens L. 617.
Radium, L. 253. 256.
— dessen Spektralregelmässigkeiten und Atomgewicht L. 100.
— — Verbindungsgewicht L. 505.
— in Schluggenwald L. 620.
— sein Atomgewicht LI. 627.
— seine Emanation LI. 512.
— — Radioaktivität L. 502.
— — spontane molekulare Aktivität und die Zerlegung von elementaren Substanzen in ihre Urbestandteile L. 502.
— et Radioactivité LI. 758.
— und die Elektronentheorie LIII. 251.
— — — Radioaktivität LII. 506.
Radium- und Röntgenbestrahlung, Wirkung photodynamischer (fluoreszierender) Substanzen auf Paramäzien und Enzyme bei ders. L. 128.
Radiumemanation, deren Spektrum LI. 631.
— deren Wärmewirkung LI. 509.
— physiologische Wirkungen ders. LII. 498.
Radiumemanationen, ihre Natur LI. 510.
Radiumstrahlen, durchdringende LI. 627.
— und Benzolderivate LII. 494.
— — die Haloide der Alkalimetalle L. 630.
Rationalitätsgesetz, das, und die vizinalen Flächen L. 507.
Reaktion, deren Geschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt LI. 640.
Reaktion des Blutes, Methode zu deren Bestimmung L. 638.
— zwischen Jod- und Jodwasserstoffsäure LIII. 507.
Reaktionen, bei denen eine Kohlenstoffverbindung Cyanwasserstoff addiert. 1. Teil LII. 116. 2. Teil LII. 117. 3. Teil LII. 118. 4. Teil LII. 639.
— die in mehreren Stufen verlaufen LII. 89.
— heterogene katalytische III. LIII. 166.
— umkehrbare photochemische, im homogenen System. Anthracen und Dianthracen I. LI. 297; II. LIII. 385.
— von Metallsalzen in Pyridin LI. 124.
Reaktionsempfindlichkeit von Wasserstoffsuperoxyd LII. 236.
Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht in homogenen Systemen LII. 257.
— und freie Energie LI. 106.
Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen LIII. 605.
Rechentafeln, logarithmische, für Chemiker LII. 505.
Recueil d'expériences élémentaires de physique LII. 375.
Refraktionsäquivalente L. 119.
Regelmässigkeiten in homologen Reihen L. 43.
Reibung, innere, von Flüssigkeitsgemischen LI. 732.
Reststrom, Theorie dess. LIII. 235.
Retusche, photographische LIII. 254.
Rhodium, Iridium und Platin, Verhalten der Anoden aus diesen bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure LI. 65.
Riechstoffe L. 383.
Ringsystem des Benzols L. 625.
Rohrzucker, dessen Hydrolyse durch *d*- und *l*-Kampfer-β-sulfonsäure LII. 248.
— Einfluss der Metalle auf dessen Hydrolyse L. 560.
Röntgenstrahlen, ihre chemische Wirkung LIII. 117.
Röntgen- und Kathodenstrahlen, ihr Wesen L. 512.
— — Radiumbestrahlung, Wirkung photodynamischer (fluoreszierender) Substanzen auf Paramäzien und Enzyme bei ders. L. 128.
Rubidium, Darstellung und Eigenschaften seiner Hydride L. 488.
— sein Atomgewicht L. 629.

Salicin und Amygdalin, Einwirkung des Emulsins darauf L. 495.
Salol, dessen diastatische Spaltung L. 494.

Salpeterfrage, die moderne, und ihre voraussichtliche Lösung L. 248.
Salpeterschwefelsäuregemische, ihre Eigenschaften. Schluss LIII. 225.
Salpetersäure, ihre Hydrate L. 625.
— und Schwefelsäure, Verhalten von deren Gemischen. II. LI. 609.
Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik LIII. 255.
Salts and their reactions LII. 274.
Salzablagerungen, ozeanische, deren Bildung. Erstes Heft LII. 510.
— — — Bildungsverhältnisse, insbesondere die des Stassfurter Salzlagers. XXVII: LII. 244; XXVIII: LII. 244; XXX: LII. 245; XXXI: LII. 245; XXXII: LII. 246.
Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). I: L. 1; II: LI. 1; III: LI. 513.
Salze, anorganische, die Regelmässigkeiten ihrer Molekularvolumina in wässeriger Lösung LI. 251.
— geschmolzene, deren Dichten und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen LI. 377.
— — — molekulare Formeln L. 246.
— in Lösung, deren Diffusion L. 257.
— — Lösungen, deren Diffusion LI. 508.
— saure, einbasischer Säuren L. 247.
— und Alkaloide, besteht zwischen ihnen ein Antagonismus? L. 635.
— — Säuren, deren toxische Wirkung auf Pflanzenkeimlinge LI. 639.
Salzlösungen, Abhängigkeit ihrer Brechungsexponenten von der Konzentration LI. 251.
— wässerige, deren physikalische Eigenschaften in Beziehung zur Ionentheorie LII. 634.
Salzpaare, reziproke. IV. LIII. 513.
Salzsäure, ihre anodische Zersetzungsspannungskurve an Platinelektroden L. 595.
Salz- und Salpetersäure, elektrisches Leitvermögen sehr verdünnter Lösungen ders. LII. 630.
Sand, seine Imbibition durch Flüssigkeiten und Gase LII. 247.
Satz, dass Symmetrieachsen mit einer Drehungsperiode gleich fünf oder grösser als sechs bei Kristallen nicht auftreten können L. 506.
Sauerstoff, asymmetrischer L. 631.
— flüssiger, kalorimetrische Messungen daran LI. 252.
— seine basischen Eigenschaften L. 631.
— Stickstoff, Wasserstoff, fest, deren Dichten LI. 628.
Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd, deren Kompressibilitäten LI. 627.
— und Kupfer LI. 379.
Sauerstoffversorgung des Körpers, deren Mechanismus L. 638.
Säuren, aliphatische, wässerige Lösungen ders. LII. 641.
— deren zuckerspaltende Wirkung im Vergleich mit der der Enzyme (IV.) LI. 632; LII. 248.
— einbasische, deren saure Salze L. 247.
— organische, und eine Stickstoffbase in verschiedenen Lösungsmitteln, Gleichgewicht zwischen ihnen LI. 577.
— und lösliche Fermente, deren sukzessive Einwirkung auf Polysaccharide L. 493.
— — Salze, deren toxische Wirkungen auf Pflanzenkeimlinge LI. 639.
— unsymmetrische zwei- und mehrbasische, deren Veresterung. IX. Abhandlung: Veresterung der Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren L. 120.
— zweibasische, deren stufenweise Dissociation L. 116.
Schichtdicke, minimale, des katalytisch wirkenden Quecksilbers LII. 240.
Schmelzlinie von Zinnamalgam LI. 369.
Schmelzlinien fester Legierungen der Amalgame, deren Verlauf LI. 369.
Schmelzpunkt und chemische Zusammensetzung der Mineralien L. 508.
Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO LI. 379.
Schmelzpunkte der Mineralien L. 508.
— deren Bestimmung bei hohen Temperaturen LII. 498.
— neue Bestimmungen von solchen L. 509.
— und Ausscheidungsfolge von Mineralien L. 510.
Schmelz-, Siede- und Dampfkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol LIII. 697.
Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine LII. 756.
Schwefel, amorpher II. LII. 602.
— Phosphor und Halogene, deren verflüssigte Hydride als leitende Lösungsmittel. I. LI. 630; II: LI. 631.
— seine Chloride, insbesondere das Schwefeldichlorid L. 626.
Schwefel- und Stickstoffverbindungen, Bildungswärme einiger von ihnen L. 487.
Schwefeldichlorid L. 626.
Schwefelsäure, deren Titration mit Benzidinchlorhydrat LI. 123.

Schwefelsäure, deren Überführungszahl LIII. 250.
— Molekulargewichte in siedender konzentrierter S. LIII. 129.
— und Salpetersäure, Verhalten von deren Gemischen II. LI. 609.
— verdünnte, Verhalten von Anoden aus Iridium, Platin und Rhodium bei deren Elektrolyse LI. 65.
Schwefelsäureanhydrid, dessen Darstellung durch die Kontaktwirkung von Eisenoxyd LI. 125.
Schwefelsäurelösungen, deren Dampfdrucke LII. 639.
Schwefelwasserstoff, flüssiger, und flüssige Halogenwasserstoffsäuren, Ionisation und chemische Verbindung darin LII. 114.
Schweflige Säure, deren Vorkommen in Dörrobst und einigen andern Lebensmitteln L. 124.
— — in Wein. 1. Abhandlung: Allgemeines über die schweflige Säure im Wein. 2. Abhandlung: Die aldehydschweflige Säure im Wein L. 122.
— Säuren, die gebundenen L. 122.
— — — —. Nachtrag L. 122.
— — — organisch gebundenen, und das neutrale schwefligsaure Natrium, vergleichende Untersuchung ihrer pharmakologischen Wirkungen L. 124.
Schwefligsaures Natrium, neutrales, und aldehydschwefligsaures Natrium, deren Ausscheidung beim Hunde L. 124.
— — Wirkung des neutralen, des aldehyd- und des acetonschwefligsauren, sowie einiger anderer Salze auf Kaulquappen L. 124.
Schwerspat, seine Kristallisationsfähigkeit L. 619.
Seeigeleier, deren Befruchtung durch Seesternsamen L. 753.
Selenelement, dessen Studium L. 499.
Sensibilisatoren, Theorie der Sensibilisierung und Prüfung einiger L. 125.
Sensibilisierung, beruht darauf die Wirkung der fluoreszierenden Stoffe? L. 125.
— und Prüfung einiger Sensibilisatoren, Theorie ders. L. 125.
Sensitometrie photographischer Platten L. 118.
— — — deren System (III. Abhandlung) LII. 756.
Siderologie, Grundzüge ders. LII. 377.
Siedepunktskurve des Systems Hydrazin + Wasser LI. 370.
Siede-, Schmelz- und Dampfkurven (760 mm Druck) in den binären Systemen: Ortho- + Para-, Ortho- + Meta-, Para- + Metabromnitrobenzol LIII. 697.
Silber, allotropes, dessen Anwendung zur Verfertigung leitender Suspensionsfäden LI. 755.
— und Halbbromsilber, ihre photographische Wirkung in Bromsilberemulsionen LII. 755.
Silbercoulometer LI. 754.
Silberkadmiumlegierungen LII. 249.
Silbernitrat, Erstarrung und Umwandlungen der Gemische von diesem mit Kaliumnitrat LI. 372.
— relative Geschwindigkeiten seiner Ionen in Gemischen von Alkoholen und Wasser LIII. 374.
Silberoxyd, dessen Zersetzung durch Autokatalyse LII. 310.
Silbersalze, komplexe LIII. 715.
Silberspiegel, deren physikalische Eigenschaften LI. 254.
Silbersulfid, Wirkung des Wasserstoffs auf dass. in Gegenwart der Sulfide des Antimons und Arsens L. 487.
Silikate, gewisse, deren Konstitution L. 368.
— ihr Anfärben mit Teerfarbstoffen LIII. 369.
— im Schmelzflusse LIII. 246.
— reduzierte L. 374.
Silikatschmelzlösungen LII. 378.
Soda, gelöste, deren Zerfall in Kohlendioxyd und Natriumhydroxyd LI. 382.
Sodalith der Syenite, dessen Ursprung LIII. 368.
Sonnenstrahlung, deren Veränderung und ihr wahrscheinlicher Einfluss auf die Temperatur der Erde LIII. 378.
Spannung, mittlere, von Elektroden unter der Wirkung von Wechselströmen LIII. 177.
Spannungskoeffizient der Gase L. 120.
Spektra und Verbindungsgewichte L. 498.
Spektralflammenbrenner, neuer, und Gassammelwanne für Vorlesungszwecke LI. 374.
Spektralphotometer, Königsches, dessen Neukonstruktion LI. 256.
Spektralregelmässigkeiten und Atomgewicht des Radiums L. 100.
Spektren, gestreifte, Bestimmung der Brechungindizes mittels ders. LI. 753.
— vom Wehneltschen Unterbrecher LIII. 378.
— von Gasen bei hohen Temperaturen LIII. 376.
— — — und Metallen bei hohen Temperaturen LIII. 377.
— Neon, Krypton und Xenon L. 500.
Spektrum der Radiumemanation LI. 631.
Spektrumlinien, helle, ihre Analyse LIII. 377.

Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln LI. 368.
— — von Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid LI. 638.
— — von Lithiumchlorid, -bromid und -jodid LI. 638.
— Volumen, das, als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen II. L. 200.
— Wärme der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln LI. 250.
— — im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen LI. 255.
— — organischer Flüssigkeiten und deren Lösungswärme in organischen Lösungsmitteln LIII. 371.
— — und Atomgewicht von Metallen L. 497.
— von Kristallwasser LIII. 373.
— — deren Bestimmung, insbesondere bei niedrigen Temperaturen L. 501.
— — von Argon, deren Verhältnis und seine Anderung mit der Temperatur LI. 254.
Spezifisches Gewicht von Zinkchlorid LI. 638.
Sphärolithische Bildungen, neue Untersuchungsweise ders. LIII. 369.
Stärken, relative, der alkalischen Hydroxyde und des Ammoniaks, ihre Messung durch deren Einwirkung auf Kotarnin L. 366.
Statique, la, chimique LII. 125.
Statistische Mechanik, ihre elementaren Grundlagen LIII. 512.
Steinkohlenbildung, Zur Theorie ders. L. 640.
Stellungsisomerie und optische Aktivität LII. 750.
— — — — 1. Teil: LII. 118; 2. Teil: LII. 119: 3. Teil: LII. 120.
Stereochemie, Grundriss ders. LII. 250.
— Lehrbuch ders. L. 253.
— Materialien ders. L. 384.
Stickoxyd, seine Bildung bei hohen Temperaturen LIII. 247.
Stickoxydul, seine Zerfallgeschwindigkeit LIII. 441.
Stickstoff, flüssiger, kalorimetrische Messungen daran LI. 252.
— Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd, deren Kompressibilitäten LI. 627.
— Wasserstoff, Sauerstoff, fest, deren Dichten LI. 628.
Stickstoffbase und organische Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln, Gleichgewicht zwischen ihnen LI. 577.
Stickstoffisomerie, eine neue, und zweisäuerige, asymmetrische Ammoniumbasen LI. 128.
Stickstoffperoxyd, Konstitution dess. L. 365.
Stickstoffoxydul, verflüssigtes, dessen Oberflächenspannung und Molekulargewicht LI. 744.
Stickstoff- und Schwefelverbindungen, Bildungswärme einiger von ihnen L. 487.
Stickstoffverbindungen, optisch aktive. *d*- und *l*-Phenylbenzylmethyläthylammoniumsalze L. 368.
Stoffe, feste, ihre Kompressibilität LI. 629.
Stoffwechsel und Kraft im Hochgebirge L. 632.
Stoffwechselprozesse bei hydrotropischer und phototropischer Reizung LI. 246.
Strahlen, sichtbare und unsichtbare LIII. 253.
Strahlung der Gase LIII. 124.
— des Lichtbogens LIII. 121.
Strahlungen, die neuern LI. 758.
Strukturbildung in Gallerten LII. 185.
Studies in General Physiology LIII. 127.
Study, the, of Chemical Composition LII. 501.
Substanzen, polymorphe, deren Umwandlungsvorgänge LII. 449.
Sulfocarbonsäuren und Sulfosäuren, deren Veresterung L. 120.
Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren, deren Veresterung L. 120.
Suspensionsfäden, leitende, Anwendung des allotropen Silbers zu deren Verfertigung LI. 755.
Synthesen, asymmetrische LII. 118.

Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren LI. 383.
Tautomerisierbare Körper (Pseudosäuren, Pseudobasen), über Salzbildungen in Lösungen bei solchen I. L. 1.
— — Salzbildungen in Lösungen bei diesen II. LI. 1; III. LI. 513.
Technologie, chemische LIII. 380.
— — und Analyse der Öle, Fette und Wachse LII. 511.
Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden L. 382.
Tellur und Nickel, deren elektrisches Potential LI. 379; LIII. 245.
Tellurdioxyd, Einwirkung von Hydroperoxyd auf dass. LI. 379.
Temperatur, deren Einfluss auf die elektrokapillaren Erscheinungen L. 489.
— Einfluss ders. auf das Leitvermögen von Lösungen der Elektrolyte L. 495.

Temperatur, ihr Einfluss auf die durch Röntgenstrahlen hervorgebrachte Ionisation in Gasen L. 499.
— kritische, des Wassers und des Quecksilbers LII. 758.
— von Bädern flüssiger Luft, Methode zu deren Bestimmung LI. 251.
Temperaturgefälle und chemisches Gleichgewicht LII. 239.
Temperaturkoeffizienten der Ionen im Wasser L. 114.
Tetrahydroisochinolinreihe, deren asymmetrische quartäre Ammoniumsalze LI. 244.
Théorie, la, de Maxwell et les oscillations Hertziennes LII. 253.
Theory of Gases, the Dynamical LII. 509.
Thermochemie der Normalelemente mit verdünnter Lösung LI. 253.
Thermodynamik. II. Band LII. 254.
— die Einheit der Naturkräfte in ders. L. 256.
— und Kinetik der Körper III. 1. LIII. 512.
Thermodynamische Flächen LIII. 251.
Thermometer, Modifikation dess. für die Bestimmung von Molekulargewichten und kleinen Temperaturdifferenzen LI. 329.
Thiocarbamid und Ammoniumrhodanid, Gefrierpunktskurven dynamischer Isomere L. 370.
Thoremanation, Geschwindigkeit ihres Abklingens LI. 627.
Thorium, Carolinium, Berzelium LII. 629.
— seine Radioaktivität L. 502.
Titaneisen, Achsenverhältnis und chemische Zusammensetzung einiger LIII. 370.
Titansäureanhydrid, dessen Einwirkung auf Natriumcarbonat LI. 378.
Titersubstanzen, einheitliche LI. 123.
Titration der Magensäfte und das Alkalibildungsvermögen L. 636.
— — Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat LI. 123.
— von hochmolekularen Fettsäuren L. 627.
Tone, deren Plastizität und die Ursache des Bindungsvermögens von Gesteinspulvern L. 619.
— — Schmelzbarkeit und chemische Zusammensetzung LIII. 245.
Toxin und Antitoxin, Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf deren Gemische LII. 499.
— — — deren Bindungsgesetze LII. 384.
Toxin-Antitoxinreaktion, deren physikalische Chemie LII. 569.
Toxine, Antitoxine, Agglutinine und Enzyme, deren Wirkungen LI. 19.
— und Antitoxine LII. 500.
Toxische Wirkung von Säuren und Salzen auf Pflanzenkeimlinge LI. 639.
Traité élémentaire de physico-chimie ou lois générales des théories nouvelles des actions chimiques LII. 126.
Trimethylcarbonsäuren, deren Dissociationskonstanten L. 247.
Trübung kritischer Lösungen LI. 249.
Trypsin, sein Wirkungsgesetz auf Gelatine L. 493.
Turmalin, elektrokalorischer Effekt bei dems. L. 621.

Überführungszahl einiger Salze in Phenol L. 243.
— von Schwefelsäure LIII. 250.
Übertragbarkeit, chemische, der Metallpotentiale und chemischer Lösungsdruck der Metalle LII. 55.
Umgestaltung, zeitgemässe, des mathematischen Unterrichts an den höhern Schulen L. 383.
Umkehrbarkeit der lipolytischen Wirkungen L. 494.
Umwandlungspunkte, deren Auffinden mit einem selbstregistrierenden Dilatographen LI. 250.
Umwandlungstemperaturen des Eisens, Einfluss des Drucks darauf LI. 378.
Umwandlungswärme des weissen Phosphors in den roten L. 489.
Unterchlorige Säure, zur Kenntnis ders. III. Bildung und Zersetzung der Chlorsäure L. 465.
Untersuchungsmethode, optische LIII. 370.
Uran, seine Radioaktivität L. 502.
Urbestandteile, Zerlegung von elementaren Substanzen in dies. und die spontane molekulare Aktivität des Radiums L. 502.

Verbindung, chemische, und Ionisation LII. 113.
Verbindungsgewicht von Radium L. 505.
Verbindungsgewichte und Spektra L. 498.
Verbrennung, deren Verlangsamung durch Sauerstoff LII. 248.
— langsame, des Äthans L. 375.
Verbrennungswärme des Phosphors und Phosphorsäureanhydrid L. 488.
— relativer Wert der zu deren Bestimmung bei flüchtigen organischen Verbindungen benutzten kalorimetrischen Methoden LI. 657.

Verbrennungswärme und Bildungswärme flüchtiger organischer Verbindungen, numerische Resultate ihrer systematischen Untersuchung LII. 343.
Verbrennungswärmen, ihre kalorimetrische Messung LIII. 153.
Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur L. 219.
— und kritische Erscheinungen, Theorie ders. 241.
Verdampfungsneutralkurve, deren Abfall LIII. 251.
Verdampfungswärme, kritische LII. 758.
Verdauung, tryptische, Einfluss der Hydroxylionen auf dies. LI. 246.
Veresterung der Phenylbernsteinsäure L. 121.
— unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. IX. Abhandlung: Veresterung der Sulfosäuren und Sulfocarbonsäuren L. 120.
Verseifung der Ester mehrbasischer Säuren LI. 749.
Verseifungsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse des Malonsäurediäthylesters LI. 383.
Violas Methode der Ableitung der Kristallachsen aus dem Prinzip der Homogenität L. 506.
— — zur Ableitung der Kristallachsen aus dem Prinzip der Homogenität L. 506.
Viskosität der flüssigen Körper, deren Abhängigkeit von der Temperatur und ihrer chemischen Konstitution II. LI. 372.
Voltameterlösungen, Eisensalze in solchen LIII. 373.
Volumentheorie von Kristallen L. 617.
Vorlesungsversuch zur Demonstration fester Lösungen LIII. 151.
Vulkanismus, zu seiner Physik L. 623.

Wachstum, Kohäsion und Kapillarität der Kristalle L. 614.
Wärme, spezifische, der Lösungen von Naphtalin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln LI. 250.
— — im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen LI. 255.
— — organischer Flüssigkeiten und deren Lösungswärme in organischen Lösungsmitteln LIII. 371.
— — und Atomgewicht von Metallen L. 497.
— — von Kristallwasser LIII. 373.
Wärmeäquivalent, mechanisches, dessen absoluter Wert LIII. 373.
Wärmeausbreitung durch Konvektion LI. 369.
Wärmeausdehnung und spezifische Gewichte von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln LI. 368.
Wärmeleitung des Argons, bestimmt nach der Methode von Stefan-Winkelmann LI. 254.
Wärmeleitungsfähigkeit von Argon nach der Methode von Schleiermacher LI. 254.
Wärmen, spezifische, deren Bestimmung insbesondere bei niedrigen Temperaturen L. 501.
— — von Argon, deren Verhältnis und seine Änderung mit der Temperatur LI. 254.
Wärmestrahlung der Wasserstoffflamme LIII. 124.
— ihre Gesetze und ihre Wirkungen L. 512.
Wärmetheorie, Grundriss ders. Erste Hälfte LII. 382.
Wärmetönung in Beziehung zu Änderungen der Dielektrizitätskonstanten und des Volumens LIII. 376.
— und Fermentreaktion LI. 243.
Wärmeverluste, zufällige, und thermometrische Nachwirkung, deren Elimination in der Kalorimetrie LII. 551.
Wasser und Quecksilber, ihre kritische Temperatur LII. 758.
Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und chemische Bestimmung von Flammentemperaturen LI. 374.
Wasserstoff, Einfluss der Temperatur und des Drucks auf seine Absorption und Diffusion durch Palladium LII. 758.
— Einwirkung von Ozon darauf LI. 373.
— Sauerstoff, Stickstoff, fest, deren Dichten LI. 628.
— — — und Kohlenoxyd, deren Kompressibilitäten LI. 627.
— seine Diffusion durch heisses Platin LI. 512.
— — Wirkung auf Silbersulfid in Gegenwart der Sulfide des Antimons und Arsens L. 487.
— und Chlor, ihre Vereinigung unter dem Einfluss des Lichts L. 499.
Wasserstoffhyperoxyd, seine Wirkung auf Enzyme LIII. 117.
Wasserstoffion, dessen Abspaltung aus Methylengruppen L. 755.
Wasserstoffperoxyd, dessen katalytische Zersetzung und Mechanismus der induzierten Oxydation LIII. 249; II. LIII. 250.

Wasserstoffperoxyd, dessen Radioaktivität LI. 256.
Wasserstoffsuperoxyd, dessen Reaktionsempfindlichkeit LII. 236.
Wechselströme, elektrische Nervenreizung durch solche LII. 496.
— mittlere Spannung von Elektroden unter deren Wirkung LIII. 177.
Wehneltscher Unterbrecher, dessen Spektren LIII. 378.
Wehneltunterbrecher, dessen Verwendung zur Messung von Dielektrizitätskonstanten nach der Nernstschen Methode LI. 739.
Weisser Phosphor, dessen Wärme bei Umwandlung in den roten L. 489.
Weltanschauung, unsere heutige L. 378.
Weltbild der modernen Naturwissenschaft LIII. 126.
Wertigkeit der Kationen, ihre Rolle bei entgiftenden Ionenwirkungen LI. 244.
Westonsches Element LIII. 504.
Widerstand eines hydratisierten Elektrolyten und Beziehung zur Dichtekonzentrationskurve LIII. 372.
— — in Bewegung befindlichen Elektrolyten, die Potentialgefällemethode zu dessen Bestimmung LIII. 372.
— von Glasröhren gegen Druck LI. 640.
Wismutoxyhaloide und Kalilauge, deren Umsetzungen LII. 497.

Xenon, Neon und Krypton, deren Spektren L. 500.
— Versuch, dessen relative Mengen in atmosphärischer Luft zu berechnen L. 497.

Zähigkeit, deren Einfluss auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure-Wassermischungen LII. 241.
Zeitgesetz des Fibrinfermentes LI. 123.
Zeolithen, Lockerung ihres Kristallgebäudes unter dem Einfluss von Salzsäure L. 616.
Zersetzung des Ammoniumnitrits. Erwiderung LI. 117.
— — Äthylenjodids unter dem Einfluss des Jodions LII. 753.
Zersetzungspunkte einiger Chloride LIII. 508.
Zersetzungsspannungskurve, anodische, von Salzsäure an Platinelektroden L. 595.
Zink, dessen Abscheidung aus einer Lösung von Zinkchlorid in Aceton LIII. 508.
— seine Auflösungsgeschwindigkeit LI. 95.
— — Darstellung auf elektrolytischem Wege LII. 256.
— — Wirkung auf Wasserbakterien L. 490.
— trockenes, Einwirkung einer Lösung von trocknem Chlorwasserstoff in Benzol auf dass. LI. 634.
Zinkchlorid, dessen spezifisches Gewicht LI. 638.
Zinn, physikalisch-chemische Studien an dems. VI. L. 225.
Zinnamalgam, dessen Schmelzlinie LI. 369.
Zusammensetzung, chemische, und Kristallform, Beziehung zwischen beiden LIII. 369.
— chemischer Verbindungen, deren Ermittlung ohne Hilfe der Analyse LI. 376.
Zustandsdiagramm, des Phenols L. 244.
Zustandsgleichung, eine allgemeine, Ableitung einiger bekannter Formeln daraus LIII. 633.
— genauere, der Gase. III. L. 238.
Zwillingsbildung, Beitrag zur L. 615.
— von Kristallmassen und von Molekülen L. 507.

Druckfehlerberichtigung.

In der Abhandlung von W. Meyerhoffer: „Über reziproke Salzpaare. IV.", Diese Zeitschr. **53**, 513 (1905) sind folgende Versehen zu berichtigen:

Zeile 515, Zeile 18 von oben muss es heissen: 4.1·84 statt 4·184.
„ 528, „ 15 „ „ „ „ „ wurden statt werden.
„ 559, „ 8 „ „ „ „ „ $Q_1 + x$ statt $Q_1 - x$.
„ 574, letztes Wort der Seite muss es heissen: $BaSO_4$ statt K_2CO_3.
„ 585, Zeile 2 von oben „ „ „ K_2SO_4 statt K_2CO_3.
„ 589, „ 18 „ „ „ „ „ $+100\,Z_2$ statt $-100\,Z_2$.
„ 603, vorletzte Zeile muss es heissen: 1·3-mal statt 1·3.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

istallge-
on Salz-
ts. Er-
Einfluss
de LIII.
odische,
oden L.
iner Lö-
on LIII.
keit LI.
rtischem
erien L.
Lösung
in Ben-
Gewicht
udien an
inie LI.
und Kri-
n beiden
eren Er-
lyse LI.
L. 244.
ine, Ab-
Formeln
238.
. 615.
n Mole-
re. IV.“,